



**INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ**

**MESTRADO EM TECNOLOGIAS LABORATORIAIS EM  
CIÊNCIAS FORENSES**

**IDENTIFICAÇÃO DE VEÍCULOS A PARTIR DE TINTAS  
AUTOMÓVEIS TRANSFERIDAS EM ACIDENTES DE VIAÇÃO**

Trabalho submetido por  
**Sandra Vanessa Correia Coelho**  
para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Laboratoriais em  
Ciências Forenses

**dezembro de 2019**





**INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ**

**MESTRADO EM TECNOLOGIAS LABORATORIAIS EM  
CIÊNCIAS FORENSES**

**IDENTIFICAÇÃO DE VEÍCULOS A PARTIR DE TINTAS  
AUTOMÓVEIS TRANSFERIDAS EM ACIDENTES DE VIAÇÃO**

Trabalho submetido por  
**Sandra Vanessa Correia Coelho**  
para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Laboratoriais em  
Ciências Forenses

Trabalho orientado por  
**Prof. Doutora Maria Catarina Marques Dias de Almeida**

**dezembro de 2019**



## **Dedicatória**

*Aos meus avós*

*“A perseverança não é uma longa corrida;*

*São muitas corridas curtas, uma após a outra”*

*- Walter Elliot*

*“Na adversidade, alguns desistem,*

*Enquanto outros batem recordes”*

*- Ayrton Senna*



## Agradecimentos

A realização desta “tese solidária” só foi possível graças à colaboração e à participação de várias pessoas e instituições, às quais gostaria de expressar algumas palavras de agradecimento, em particular:

À minha família, principalmente à minha mãe e irmã por me apoiarem e ajudarem nesta “tese solidária”, aos meus avós maternos que me ajudaram em tudo o que precisei e, ao meu pai e avó, que juntamente com os meus avós maternos ajudaram no pagamento das propinas, possibilitando deste modo a realização deste Mestrado.

Ao meu namorado, por toda a paciência, carinho, apoio durante este longo percurso e também pela sua ajuda na “tese solidária”.

À minha orientadora, Professora Doutora Catarina Almeida, pelo apoio e incentivo no decorrer do trabalho bem como ao Professor Doutor Paulo Mascarenhas, pela rápida disponibilidade e ajuda fundamental.

À Guarda Nacional Republicana (GNR), principalmente ao Comando Territorial de Setúbal da GNR, principalmente ao *Coronel Rebelo Manuel* e ao *Tenente-Coronel João Nórtadas*, pela possibilidade de estagiar nesta força armada. À equipa do NICAV (Núcleo de Investigação Criminal de Acidentes de Viação), chefiada pelo *Cabo-Chefe Paulo Rebisco*, por me terem recebido e transmitido o funcionamento deste núcleo quando são chamados a uma cena de crime. E à equipa do NAT (Núcleo de Apoio Técnico), chefiada pelo *Primeiro Sargento João Padrela*, pelo apoio, compreensão, possibilidade de leitura de relatórios e pelos materiais de recolha de amostras que me facultaram.

Ao Destacamento Territorial de Almada da GNR, comandado pelo *Capitão Luís Maciel*, também pela possibilidade de estagiar neste departamento. Ao *Tenente Ferreira* pela compreensão e paciência que teve ao deslocar-se aos locais de acidentes comigo para proceder à recolha de amostras para posterior análise.

Ao meu amigo, *Mário Claro*, pelo contributo e paciência que teve ao explicar-me e exemplificar-me qual o modo de trabalho dele como perito de seguradora.

E, finalmente a todas as pessoas que me ajudaram na trituração da tinta, como a Daniela, Inês e, aos comissários do MCE no decorrer de um almoço de convívio.





## **Resumo**

A análise de tintas automóveis pode tornar-se complexa, devido às composições físicas e químicas destas, bem como à pequena quantidade disponível. Para tal, recorre-se a técnicas precisas para a análise deste tipo de amostras, onde seja possível a análise de pequenas porções, como o FTIR-ATR.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial discriminatório do FTIR-ATR na análise de tintas trituradas como um todo, ou seja, sem qualquer distinção de camadas, desenvolvendo, assim uma metodologia de identificação de veículos envolvidos em acidentes de viação através da análise de amostras resultantes de transferências de tinta.

No decorrer do trabalho, foram analisados dois tipos de amostras: amostras de referência e amostras de casos reais. As primeiras foram trituradas e efetuaram-se misturas entre pares de tinta em diferentes rácios para simular as transferências de tinta. As amostras de casos reais, foram obtidas nos locais onde ocorreram os acidentes de viação com o auxílio do Destacamento Territorial de Almada da GNR, sendo igualmente trituradas. Todas as amostras foram analisadas seguindo a mesma metodologia.

Os resultados obtidos a partir das amostras de referência apresentam diferenças nos espetros entre as amostras puras que se propagam nos espetros dos rácios de cada mistura. O modelo preditivo desenvolvido para estas amostras indica uma boa capacidade identificativa, tendo sido obtidos valores de exatidão entre 84,44% e 97,78%. No entanto, este modelo tem uma exatidão de apenas 40% para as amostras puras (melhor do que a exatidão inicial de previsão, cerca de 10%).

Como não se obtiveram amostras de casos reais em sintonia com as amostras de referência, o modelo preditivo desenvolvido não foi aplicado aos casos reais.

Os resultados obtidos são promissores, revelando que a metodologia desenvolvida poderá permitir futuramente a identificação de automóveis a partir de amostras de tinta transferida recorrendo às técnicas descritas.

**Palavras-Chave** – Tintas Automóveis, FTIR-ATR, Acidentes de Viação, Modelo Preditivo



## **Abstract**

The analysis of automotive paints can become complex due to their physical and chemical compositions as well as the short amount available. Hence, precise techniques are used for the analysis of this type of samples, where it is possible to analyse of small portions, such as ATR-FTIR.

The thesis aim is to evaluate the discriminatory potential of ATR-FTIR for the analysis of milled automotive paints as a whole, i.e. without any layers distinction, thus developing a methodology for identifying vehicles involved in road accidents through analysis of samples resulting of paint transfers.

Two types of samples were analysed: reference samples and real case samples. The reference samples were milled and mixtures of paint pairs were mixed at different ratios to simulate the transfers of paint. The real case samples were obtained from places where traffic accidents occurred with the help of Destacamento Territorial de Almada da GNR. All samples were analysed using the same methodology.

The results obtained from the reference samples show differences in spectra between pure samples that propagate in the spectra of each mixture for different ratios. The predictive model developed for the reference samples indicates a good identification ability, with accuracy values ranging from 84,44% and 97,78%. However, this model for pure reference samples only indicates an accuracy of 40% (this value is considered positive since the initial accuracy was 10%).

Since it wasn't possible to obtain real case samples in line with the reference samples, the developed predictive model was only used in the reference samples.

The results obtained are promising, revealing that the developed methodology could allow, in the future, the identification of vehicles from transferred paint samples using described techniques.

**Keywords** – Automotive paints, ATR-FTIR, Traffic Accidents, Predictive Model



## Índice Geral

<b>Resumo .....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>3</b>
<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>7</b>
<b>Índice de Tabelas .....</b>	<b>13</b>
<b>Lista de Abreviaturas .....</b>	<b>17</b>
<b>Glossário .....</b>	<b>19</b>
<b>1 Introdução .....</b>	<b>21</b>
<b>2 Materiais e Métodos .....</b>	<b>41</b>
2.1 Revisão da Literatura .....	41
2.2 Recolha de Amostras de Tintas Automóveis .....	41
2.2.1 Amostras de Referência .....	41
2.2.2 Amostras de Casos Reais .....	42
2.3 Preparação das amostras .....	43
2.4 Análise das amostras por FTIR-ATR .....	45
2.5 Análise dos Resultados .....	45
<b>3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>51</b>
3.1 Amostras de Referência .....	51
3.2 Amostras de Casos Reais .....	68
3.2.1 Caso 1 .....	68
3.2.2 Caso 2 .....	74
3.2.3 Caso 3 .....	80
3.2.4 Caso 4 .....	85
3.3 Comparação dos resultados do estudo com outros já publicados .....	90
<b>4 Conclusão .....</b>	<b>93</b>
<b>5 Referências .....</b>	<b>95</b>
<b>6 Anexos</b>	

- 6.1 Anexo 1 – Espectros de FTIR-ATR das misturas realizadas com as amostras de referência
- 6.2 Anexo 2 – Tabelas com os valores de correlação entre as misturas realizadas com as amostras de referência
- 6.3 Anexo 3 – Tabela dos compostos identificados por FTIR-ATR

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> - Resinas mais utilizadas no fabrico de tintas automóveis.....	22
<b>Figura 1.2</b> - Diferentes pigmentos que compõem a tinta automóvel.....	24
<b>Figura 1.3</b> - Exemplos de tipos de solventes que podem ser adicionados à tinta.....	26
<b>Figura 1.4</b> - Aditivos que podem ser colocados na tinta automóvel .....	27
<b>Figura 1.5</b> - Estrutura física da pintura automóvel, onde se pode visualizar as diferentes camadas que compõem a mesma (Adaptado de (Ryland & Suzuki, 2011)) .....	28
<b>Figura 1.6</b> - Constituintes químicos de cada camada de revestimento automóvel .....	29
<b>Figura 1.7</b> - Esquema dos componentes básicos de um FTIR, adaptado de (Stuart, 2004; Thermo Nicolet Corporation, 2001) .....	35
<b>Figura 1.8</b> - Esquema representativo do modo de funcionamento do FTIR-ATR.....	37
<b>Figura 2.1</b> - Metodologia utilizada durante o estudo, onde A corresponde à raspagem das diferentes camadas de tinta automóvel; B à trituração da mesma; e C à análise por FTIR-ATR .....	44
<b>Figura 2.2</b> - Modelo preditivo utilizado no software KNIME para a análise das amostras de tinta automóvel. Adaptado de (Berthold, 2019) .....	46
<b>Figura 2.3</b> – Configurações utilizadas nos Nódulos 1 e 6 (Leitor de Excel (XLS)).....	46
<b>Figura 2.4</b> - Configurações utilizadas no Nódulo 2 (Aprendiz da Árvore de Decisão) 47	
<b>Figura 2.5</b> - Configurações utilizadas no Nódulo 3 (Preditivo da Árvore de Decisão). 48	
<b>Figura 2.6</b> - Configurações utilizadas no Nódulo 5 (Finalizador).....	48
<b>Figura 3.1</b> - Espectros de FTIR-ATR das amostras puras utilizadas para a realização das diferentes misturas de pares de tinta (num intervalo de varredura entre 4000 e 450cm <sup>-1</sup> ) .....	51
<b>Figura 3.2</b> - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Citroën C3 .....	63

<b>Figura 3.3</b> - Gráfico representativo dos valores de correlação da mistura entre Renault e Citroën C3, onde a linha azul corresponde às correlações com Renault puro e a linha cinza corresponde às correlações com Citroën C3.....	65
<b>Figura 3.4</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das amostras de referência puras.....	66
<b>Figura 3.5</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Renault.....	66
<b>Figura 3.6</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Citroën C3.....	66
<b>Figura 3.7</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Peugeot .....	66
<b>Figura 3.8</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Seat Ibiza .....	66
<b>Figura 3.9</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Citroën Saxo .....	67
<b>Figura 3.10</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Toyota.....	67
<b>Figura 3.11</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Toyota Hiace.....	67
<b>Figura 3.12</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Opel Corsa B.....	67
<b>Figura 3.13</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Honda.....	67
<b>Figura 3.14</b> - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com BMW 316 .....	67
<b>Figura 3.15</b> - Amostras retiradas das carroçarias dos veículos A) Volkswagen Transporter e B) Ford Galaxy.....	68



<b>Figura 3.16</b> - Espetros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 1 (com um intervalo de varredura entre 2000 e 450cm <sup>-1</sup> ).....	69
<b>Figura 3.17</b> - Amostras retiradas das carroçarias dos veículos A) Toyota Avensis e B) Fiat Punto.....	74
<b>Figura 3.18</b> - Espetros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 2 (com um intervalo de varredura entre 2000 e 450cm <sup>-1</sup> ).....	75
<b>Figura 3.19</b> - Amostras retiradas das carroçarias dos veículos A) Opel Corsa e B) BMW 320D .....	80
<b>Figura 3.20</b> - Espetros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 3 (com um intervalo de varredura entre 2000 e 450cm <sup>-1</sup> ).....	81
<b>Figura 3.21</b> - Amostras retiradas das carroçarias dos veículos A) Skoda Fabia e B) Honda CRX .....	85
<b>Figura 3.22</b> - Espetros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 4 (com um intervalo de varredura entre 2000 e 450cm <sup>-1</sup> ).....	86
<b>Figura 6.1</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Peugeot	
<b>Figura 6.2</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Seat Ibiza	
<b>Figura 6.3</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Citroën Saxo	
<b>Figura 6.4</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Toyota	
<b>Figura 6.5</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Toyota Hiace	
<b>Figura 6.6</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Opel Corsa B	
<b>Figura 6.7</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Honda	
<b>Figura 6.8</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e BMW 316	
<b>Figura 6.9</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Peugeot	
<b>Figura 6.10</b> - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Seat Ibiza	

**Figura 6.11** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Citroën Saxo

**Figura 6.12** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Toyota

**Figura 6.13** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Toyota Hiace

**Figura 6.14** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Opel Corsa B

**Figura 6.15** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Honda

**Figura 6.16** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e BMW 316

**Figura 6.17** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Seat Ibiza

**Figura 6.18** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Citroën Saxo

**Figura 6.19** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Toyota Hiace

**Figura 6.20** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Toyota

**Figura 6.21** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Opel Corsa B

**Figura 6.22** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Honda

**Figura 6.23** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e BMW 316

**Figura 6.24** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Citroën Saxo

**Figura 6.25** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Toyota

**Figura 6.26** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Toyota Hiace

**Figura 6.27** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Opel Corsa B

**Figura 6.28** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Honda

**Figura 6.29** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e Toyota

**Figura 6.30** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e BMW 316

**Figura 6.31** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e Opel Corsa B

**Figura 6.32** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e Toyota Hiace

**Figura 6.33** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e BMW 316

**Figura 6.34** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e Honda

**Figura 6.35** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota e Toyota Hiace

**Figura 6.36** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota e Opel Corsa B

**Figura 6.37** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota e Honda

**Figura 6.38** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota e BMW 316

**Figura 6.39** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota Hiace e Opel Corsa B

**Figura 6.40** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota Hiace e Honda

**Figura 6.41** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota Hiace e BMW 316

**Figura 6.42** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Opel Corsa B e Honda

**Figura 6.43** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Opel Corsa B e BMW 316

**Figura 6.44** - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Honda e BMW 316



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> - Regiões do espectro eletromagnético na zona do infravermelho .....	34
<b>Tabela 2.1</b> - Identificação das amostras recolhidas das oficinas locais .....	42
<b>Tabela 2.2</b> - Identificação das amostras reais obtidas com a ajuda da GNR .....	43
<b>Tabela 2.3</b> - A) Misturas realizadas com as tintas trituradas B) Rácios realizados para cada mistura.....	44
<b>Tabela 3.1</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Renault vermelho puro .....	52
<b>Tabela 3.2</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Citroën C3 azul escuro puro	53
<b>Tabela 3.3</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Peugeot preto puro.....	54
<b>Tabela 3.4</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Seat Ibiza cinzento puro.....	55
<b>Tabela 3.5</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Citroën Saxo azul escuro puro .....	56
<b>Tabela 3.6</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Toyota cinza puro .....	57
<b>Tabela 3.7</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Toyota Hiace branco puro ..	58
<b>Tabela 3.8</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Opel Corsa B azul escuro puro .....	59
<b>Tabela 3.9</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Honda cinza puro .....	60
<b>Tabela 3.10</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de BMW 316 cinza puro.....	61
<b>Tabela 3.11</b> - Valores das correlações obtidos através da comparação das amostras puras .....	62
<b>Tabela 3.12</b> - Valores de correlação entre Renault e Citroën C3 .....	64
<b>Tabela 3.13</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Volkswagen Transporter branco puro do Caso 1 .....	70

<b>Tabela 3.14</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Volkswagen Transporter branco no Caso 1 .....	71
<b>Tabela 3.15</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Ford Galaxy verde puro do Caso 1 .....	72
<b>Tabela 3.16</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Ford Galaxy verde no Caso 1 .....	73
<b>Tabela 3.17</b> - Valores de correlação obtidos a partir da análise por FTIR-ATR das amostras do Caso 1 .....	74
<b>Tabela 3.18</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Fiat Punto cinza puro do Caso 2 .....	76
<b>Tabela 3.19</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Fiat Punto cinza do Caso 2 .....	77
<b>Tabela 3.20</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Toyota Avensis cinza puro do Caso 2 .....	78
<b>Tabela 3.21</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Toyota Avensis cinza do Caso 2 .....	79
<b>Tabela 3.22</b> - Valores de correlação obtidos a partir da análise por FTIR-ATR das amostras do Caso 2 .....	80
<b>Tabela 3.23</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Opel Corsa cinza puro do Caso 3 .....	82
<b>Tabela 3.24</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Opel Corsa cinza do Caso 3 .....	82
<b>Tabela 3.25</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de BMW 320D cinza puro do Caso 3 .....	83
<b>Tabela 3.26</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de BMW 320D cinza do Caso 3 .....	84

<b>Tabela 3.27</b> - Valores de correlação obtidos a partir da análise por FTIR-ATR das amostras do Caso 3 .....	85
<b>Tabela 3.28</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Skoda Fabia cinza puro do Caso 4 .....	87
<b>Tabela 3.29</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Skoda Fabia cinza do Caso 4.....	88
<b>Tabela 3.30</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de Honda CRX preto puro do Caso 4 .....	89
<b>Tabela 3.31</b> - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Honda CRX preto do Caso 4.....	89
<b>Tabela 3.32</b> - Valores de correlação obtidos a partir da análise por FTIR-ATR das amostras do Caso 4 .....	90
<b>Tabela 6.1</b> – Valores de correlação entre: A) Renault e Peugeot; B) Renault e Seat Ibiza; C) Renault e Citroën Saxo; e, D) Renault e Toyota .....	108
<b>Tabela 6.2</b> - Valores de correlação entre: A) Renault e Toyota Hiace; B) Renault e Opel Corsa B; C) Renault e Honda; e, D) Renault e BMW 316.....	108
<b>Tabela 6.3</b> – Valores de correlação entre: A) Citroën C3 e Peugeot; B) Citroën C3 e Seat Ibiza; C) Citroën C3 e Citroën Saxo; e, D) Citroën C3 e Toyota.....	108
<b>Tabela 6.4</b> - Valores de correlação entre: A) Citroën C3 e Toyota Hiace; B) Citroën C3 e Opel Corsa B; C) Citroën C3 e Honda; e, D) Citroën C3 e BMW 316.....	109
<b>Tabela 6.5</b> – Valores de correlação entre: A) Peugeot e Seat Ibiza; B) Peugeot e Citroën Saxo; C) Peugeot e Toyota; e, D) Peugeot e Toyota Hiace.....	109
<b>Tabela 6.6</b> – Valores de correlação entre: A) Peugeot e Opel Corsa B; B) Peugeot e Honda; C) Peugeot e BMW 316; e, D) Seat Ibiza e Citroën Saxo .....	109
<b>Tabela 6.7</b> – Valores de correlação entre: A) Seat Ibiza e Toyota; B) Seat Ibiza e Toyota Hiace; C) Seat Ibiza e Opel Corsa B; e, D) Seat Ibiza e Honda.....	110

<b>Tabela 6.8</b> – Valores de correlação entre: A) Seat Ibiza e BMW 316; B) Citroën Saxo e Toyota; C) Citroën Saxo e Toyota Hiace; e, D) Citroën Saxo e Opel Corsa B.....	110
<b>Tabela 6.9</b> – Valores de correlação entre: A) Citroën Saxo e Honda; B) Citroën Saxo e BMW 316; C) Toyota e Toyota Hiace; e, D) Toyota e Opel Corsa B .....	110
<b>Tabela 6.10</b> – Valores de correlação entre: A) Toyota e Honda; B) Toyota e BMW 316; C) Toyota Hiace e Opel Corsa B; e, D) Toyota Hiace e Honda.....	111
<b>Tabela 6.11</b> – Valores de correlação entre: A) Toyota Hiace e BMW 316; B) Opel Corsa B e Honda; C) Opel Corsa B e BMW 316; e, D) Honda e BMW 316.....	111
<b>Tabela 6.12</b> – Correspondência dos tipos de vibração de diferentes ligações químicas com o número de onda da radiação que ativa as respectivas vibrações e/ou rotações nos espectros de FTIR. Adaptado de (Chen et al., 2015; He et al., 2013; Lv et al., 2012; Themes & Co, 2019).....	112



## Lista de Abreviaturas

**%T** – Percentagem de Transmitância

**Abs** – Absorvância

**ATR** – Reflexão Total Atenuada ou *Attenuated Total Reflectance*

**C. C3** – Citroën C3 azul escuro

**C. Saxo** – Citroën Saxo azul escuro

**FBI** – *Federal Bureau of Investigation*

**FIR** – Infravermelho Longínquo ou *Far Infrared*

**FTIR** – Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier ou *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

**GNR** – Guarda Nacional Republicana

**Hon.** – Honda cinza

**IR** – Infravermelho ou *Infrared*

**LabForSci** – *Forensic Research Laboratory*

**MIR** – Infravermelho Médio ou *Mid Infrared*

**MSP** – Microespetrometria ou *Microspectrometry*

**NAT** – Núcleo de Apoio Técnico

**NICAV** – Núcleo de Investigação Criminal em Acidentes de Viação

**NIR** – Infravermelho Próximo ou *Near Infrared*

**O. Cor. B** – Opel Corsa B azul escuro

**OEM** – Fabricante do Equipamento Original ou *Original Equipment Manufacturer's*

**P** – Probabilidade

**Peu** – Peugeot preto

**Py-GC/MS** – Cromatografia Gasosa por Pirólise acoplada com Espectrómetro de Massa ou *Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectroscopy*

**R<sup>2</sup>** – Coeficiente de determinação

**RCMP** – Polícia Montada Real Canadense ou *Royal Canadian Mounted Police*

**Ren.** – Renault vermelho

**SEM-EDX** – Microscopia de Varredura Eletrônica acoplada espectroscopia de raio-X por dispersão de energia ou *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray spectroscopy*

**STHDA** – *Statistical Tools for High-Throughput Data Analysis* ou Ferramentas Estatísticas para Análise de Dados de Alto Rendimento

**Toy.** – Toyota cinza

**Toy. Hia.** – Toyota Hiace branco

**UV** – Ultravioleta

**VOCs** – Compostos Orgânicos Voláteis ou *Volatile Organic Components*

**XRF** – Fluorescência de Raio-X ou *X-Ray Fluorescence*

## Glossário

**Interferograma** – Gráfico da distância do espelho *versus* a intensidade e pode ser apresentado em função do tempo devido ao facto de os movimentos do espelho possuírem a velocidade controlada.

**Lei de Lambert-Beer** – Equação que relaciona a quantidade de luz absorvida por uma amostra com a concentração de espécies absorventes na amostra.

**Momento Dipolar** – Produto do valor absoluto de cargas separadas. É uma característica das moléculas polares (estas moléculas contêm uma distribuição de carga desigual, dando origem a este momento).

**Número de Onda** – Número de ondas num comprimento de 1 (um) centímetro e é o recíproco do comprimento de onda em centímetros.

**Radiação Infravermelha** – Radiação eletromagnética com frequências menores que as detetadas pelo olho humano ( $7,80 \times 10^{-7}\text{m} < \lambda < 10^{-3}\text{m}$ ).



## 1 Introdução

A tinta ou revestimento de superfície, é um filme ou revestimento aplicado numa superfície ou substrato como madeira, papel, metal, plástico, entre outros, que proporciona propriedades protetoras e/ou decorativas. Este revestimento é frequentemente encontrado no nosso quotidiano, em veículos, paredes de edifícios, obras de arte, ferramentas, móveis, e pode ser transferida entre objetos ou entre pessoas e objetos (Caddy, 2001; Heudt, Lannoy, De Roy, & Köhler, 2013). O objetivo principal deste revestimento é ocultar as superfícies, protegendo-as da corrosão e degradação (Buzzini & Stoecklein, 2005).

A tinta automóvel é um exemplo de revestimento concebido para proteger a estrutura ou carroçaria de um veículo, proporcionando adicionalmente a cor e o acabamento desejados (Bell, 2006; Maric, van Bronswijk, Lewis, Pitts, & Martin, 2013; Ryland & Suzuki, 2011). Este tipo de revestimento é composto invariavelmente por múltiplas camadas, uma vez que a adesão ao substrato, as propriedades anticorrosivas, a obtenção da aparência requerida e a resistência à degradação são difíceis de se obter com uma única camada de revestimento (Caddy, 2001).

A análise e a identificação de tintas automóveis são de extrema importância na investigação de acidentes de viação (Zięba-Palus, 1999), especialmente em acidentes onde ocorra colisão seguida de fuga, e em casos de atropelamento (Asfaw, Wibetoe, & Beauchemin, 2012; Bender, 2012; De Gelder, Vandenabeele, Govaert, & Moens, 2005; Kwofie, Perera, Allen, & Lavine, 2018; Liszewski, Lewis, Siegel, & Goodpaster, 2010; Maric, Van Bronswijk, Lewis, & Pitts, 2014; Maric et al., 2013; Muehlethaler, Gueissaz, & Massonnet, 2013; Trzcińska, Zięba-Palus, & Kościelniak, 2013; Zięba-Palus, Zadora, Milczarek, & Kościelniak, 2008), permitindo estabelecer a ligação entre o vestígio encontrado e o carro suspeito (Chen, Lv, & Feng, 2015; Jakub M. Milczarek, Zadora, Zięba-Palus, & Kościelniak, 2008; Nishiwaki et al., 2009; Zięba-Palus, 1999; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006; Zięba-Palus, Trzcińska, & Kościelniak, 2010; Zięba-Palus, Milczarek et al., 2008b). De facto, He et al. em 2013 estimam que em cerca de 90% dos casos de colisão e fuga seja possível a recolha de vestígios de tinta (He, Lv, Ji, Feng, & Liu, 2013).

No entanto, a química da tinta automóvel está em constante evolução. Este tipo de indústria está constantemente a desenvolver novas aplicações de engenharia e novos materiais (incluindo pigmentos, aglutinantes, aditivos e *fillers*) para conseguir acompanhar a evolução do mercado, os requisitos ambientais e as restrições de redução de custos (Heudt et al., 2013).

Desde a década de 1970, a tecnologia utilizada na pintura automóvel sofreu alterações significativas, principalmente com a introdução da camada de verniz e de pigmentos perolados (ou nacarados). Nos anos 90, foram também introduzidos vários tipos de resinas para tintas automóveis. Para além das alterações anteriormente mencionadas, foram ainda implementadas regulamentações ambientais mais rigorosas, resultando no desenvolvimento de tintas com baixas concentrações de compostos orgânicos voláteis (VOCs) (Caddy, 2001). Consequentemente, os tipos de tinta utilizados na indústria automóvel atual têm composições químicas diferentes daquelas utilizadas nas últimas décadas (Edmondstone, Hellman, Legate, Vardy, & Lindsay, 2004; Liszewski et al., 2010; Stone, Margaret Marber, Wojciechowski, & Martin, 2013).

As tintas automóveis atuais são um exemplo de um sistema heterogéneo complexo (McIntee et al., 2010), sendo normalmente compostas por três elementos principais: a resina (ou aglutinante ou polímero), os pigmentos e o solvente (Bender, 2012; Siegel, Knupfer, Saukko, & Brun-Conti, 2000), aos quais podem ser acrescentadas pequenas quantidades de aditivos (Bender, 2012).

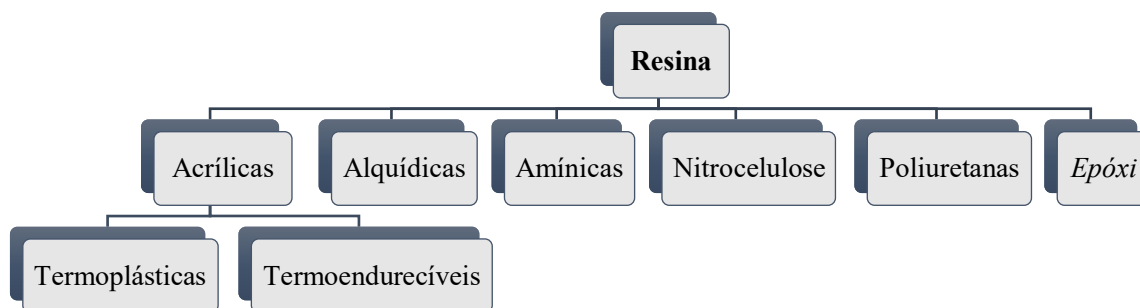


Figura 1.1 - Resinas mais utilizadas no fabrico de tintas automóveis

A resina (aglutinante, polímero ou ligante) constitui o elemento-chave na formulação de tintas, e é uma substância polimérica responsável pelas propriedades físicas do

revestimento, como resistência a ácidos e bases ou qualquer outro material que possa prejudicar o acabamento da mesma. Além disso, a formulação deste composto afetará também a aderência, a dureza, a flexibilidade, a resistência à abrasão e o brilho da pintura (Bender, 2012; Siegel et al., 2000). Os polímeros mais comuns na indústria automóvel incluem acrílicos, alquídicos (ou poliéster), resinas amínicas, nitrocelulose, poliuretanos e *epóxis* (Figura 1.1) (Bender, 2012; Chen et al., 2015; Lv et al., 2012; Siegel et al., 2000).

As resinas acrílicas podem ser divididas em termoplásticas e termoendurecíveis (Caddy, 2001; Joseph, 1995). As primeiras endurecem o filme através da perda de solvente por evaporação, enquanto que as resinas termoendurecíveis são semelhantes a nível composicional com as termoplásticas, contudo, contêm grupos funcionais que reagem com outro material polimérico de modo a produzir uma estrutura (Joseph, 1995). Estas são caracterizadas pela estabilidade de cores, transparência e proteção contra a radiação UV (Joseph, 1995).

Até meados da década de 50, a nitrocelulose era a mais utilizada no revestimento automotivo pois dava uma excelente aparência original, contudo, deixou de ser utilizada uma vez que requeria o polimento frequente por parte do proprietário do automóvel para manter o brilho (Caddy, 2001; Joseph, 1995).

As resinas alquídicas fornecem à tinta características como dureza, flexibilidade, resistência à corrosão e retenção do brilho (Joseph, 1995). Enquanto as resinas amínicas têm como finalidade suportar variações extremas de temperatura e humidade, bem como proteger o filme da radiação UV (Joseph, 1995).

Os polímeros poliuretanos exibem uma excelente resistência à abrasão e à ação química, diminuindo as manchas e a corrosão, bem como boa estabilidade relativa a alterações por efeito da luz (Caddy, 2001; Joseph, 1995).

Finalmente, as resinas *epóxis* oferecem uma excelente aderência e resistência à corrosão e ao calor. Devido a essas características, estas resinas têm sido utilizadas nas camadas de *primer* (Caddy, 2001; Joseph, 1995).

A Figura 1.2 apresenta um resumo dos diferentes pigmentos que podem ser adicionados à tinta aquando o seu fabrico.

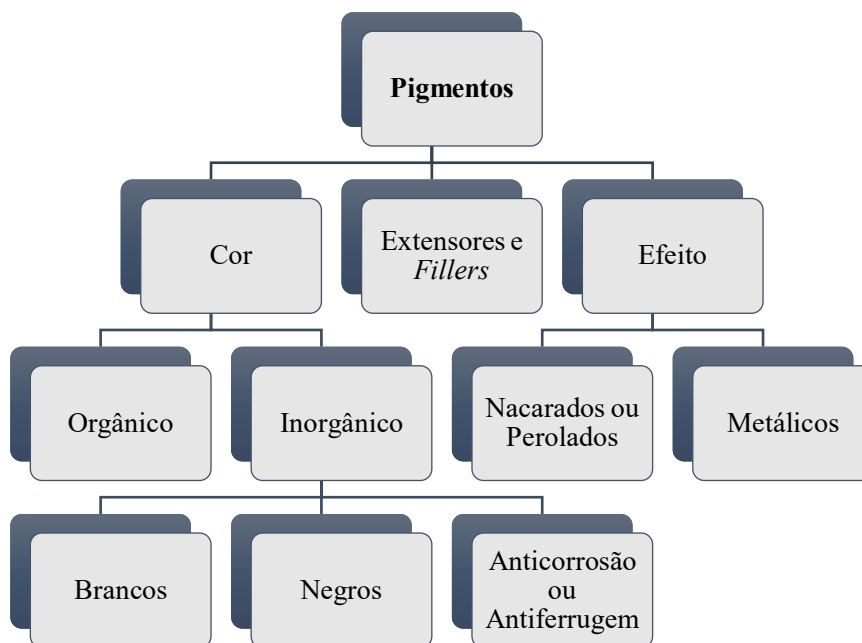


Figura 1.2 - Diferentes pigmentos que compõem a tinta automóvel

Os pigmentos são substâncias insolúveis na maioria dos solventes e em particular no solvente que estiver a ser utilizado na produção da tinta automóvel em questão (Ryland & Suzuki, 2011). Estes conferem cor, opacidade, efeitos, massa e/ou outras propriedades desejáveis. Para que estas substâncias funcionem como pigmentos e forneçam opacidade, estes devem ser capazes de dispersar a luz, num tamanho de partícula geralmente de 1µm. Muitos dos pigmentos utilizados atualmente são cristalinos com forma de prismas e/ou agulhas (Caddy, 2001). No entanto, para ocorrer dispersão de luz, é necessário que o índice de refração do pigmento seja diferente do da resina na qual este está disperso.

Atualmente existem três tipos de pigmentos: de cor, extensores e *fillers*, e de efeito (Bender, 2012; Caddy, 2001; Siegel et al., 2000).

Os pigmentos de cor devem ser processados primeiramente com uma resina ou solvente apropriado para formar uma “dispersão” de partículas antes de serem introduzidos na tinta, de modo a separar as partículas agregadas e aglomeradas do pigmento e dispersá-las na resina ou solvente escolhido. Além disso, este processo reduzirá o tamanho da partícula do pigmento de forma a que esta seja menor que a espessura final do filme. Se o tamanho de partículas de pigmento for maior que a espessura do filme, as partículas serão projetadas no filme. Adicionalmente tipo de pigmentos é ainda subdividido em pigmentos orgânicos e inorgânicos (Bender, 2012).



Os pigmentos orgânicos possuem uma cor vibrante e muito intensa, sendo considerados os pigmentos mais brilhantes, puros e mais ricos em cor. Estes têm um elevado custo e um alto poder de tingimento, no entanto, são mais suscetíveis a influências destrutivas, como radiação UV e danos químicos (Bender, 2012; Caddy, 2001; Siegel et al., 2000).

Os pigmentos inorgânicos apresentam uma tonalidade acastanhada, são de baixo custo e possuem um baixo poder de tingimento. Assim, para se obter a cor pretendida tem de se utilizar mais quantidade de pigmento. Estes dividem-se em pigmentos brancos, negros e antiferrugem/anti corrosão (Siegel et al., 2000).

Os pigmentos brancos são capazes de esconder a cor da superfície anteriormente pintada usando um filme relativamente fino (como há várias camadas de tinta usadas no veículo é importante manter as espessuras de filme pequenas). Atualmente, o mais utilizado é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (substituiu o carbonato de chumbo, devido à sua toxicidade), uma vez que possui um alto índice de refração (aproximadamente, 2,7) este é capaz de bloquear a radiação ultravioleta (UV) que é prejudicial à resina (Bender, 2012; Caddy, 2001; Siegel et al., 2000).

Os pigmentos negros possuem o melhor poder de cobertura e de tingimento, fazendo com que seja necessária uma pequena quantidade de pigmento para conferir a cor desejada. Os mais comuns são o negro de forno (*furnace black*) e o negro de canal (*channel black*) (Bender, 2012; Caddy, 2001; Siegel et al., 2000).

Os pigmentos anti corrosão são utilizados de modo a conferir uma maior proteção contra a corrosão da carroçaria do veículo. Este tipo de pigmento normalmente é introduzido na camada de *primer*. Como exemplo existe uma variedade de metais como alumínio e zinco (Joseph, 1995).

Para a tinta ser resistente à luz ultravioleta, os pigmentos inorgânicos são geralmente mais procurados que os pigmentos orgânicos, devido à estabilidade na presença de radiação UV que lhes é conferida pela sua estrutura química (Caddy, 2001).

Relativamente à estabilidade ao calor, é necessário recorrer igualmente a pigmentos inorgânicos, uma vez que muito poucos pigmentos orgânicos são estáveis a temperaturas de 300°C (Caddy, 2001).

Os extensores e os *fillers* são os primeiros a serem introduzidos no revestimento de modo a aumentar o volume da tinta e reduzir o custo do produto final com o menor impacto

possível no desempenho da tinta, uma vez que estes são de baixo custo. Adicionalmente, estes conferem certas qualidades desejáveis ao revestimento final, como aumento da robustez, durabilidade, resistência à abrasão e brilho, este último quando aplicado em concentrações mais elevadas (Bender, 2012; Caddy, 2001; Joseph, 1995; Ryland & Suzuki, 2011; Siegel et al., 2000). Como exemplo, existe o carbonato de cálcio que aumenta o brilho e minimiza o desvanecimento das cores pastéis, a sílica que torna a tinta mais resistente à abrasão devido à sua dureza (Bender, 2012), o talco, a dolomite, os sulfatos e os caulinos (em inglês *kaolin*) (Joseph, 1995). Tal como os pigmentos de cor, os extensores devem ser primeiramente processados numa resina ou solvente apropriado de modo a formar uma “dispersão” das partículas antes de serem introduzidas na tinta (Bender, 2012).

Os pigmentos de efeito são normalmente apresentados na forma de plaquetas e são os responsáveis pelos efeitos visuais, sendo também designados de pigmentos nacarados e metálicos (Bender, 2012; Siegel et al., 2000). Os pigmentos nacarados (ou perolados) tentam replicar o brilho das pérolas através de mica revestida com dióxido de titânio e óxido de ferro (Bender, 2012; Houck, Siegel, Houck, & Siegel, 2015; Siegel et al., 2000). Estes pigmentos são revestidos de modo a fornecer efeitos de interferência à luz refletida como um aprimoramento adicional (Caddy, 2001). Os pigmentos metálicos dão um efeito metálico brilhante à cor do veículo, recorrendo-se ao uso de compostos como alumínio, zinco, níquel, aço e ouro-bronze (Bender, 2012; Caddy, 2001; Houck et al., 2015; Maric et al., 2013).

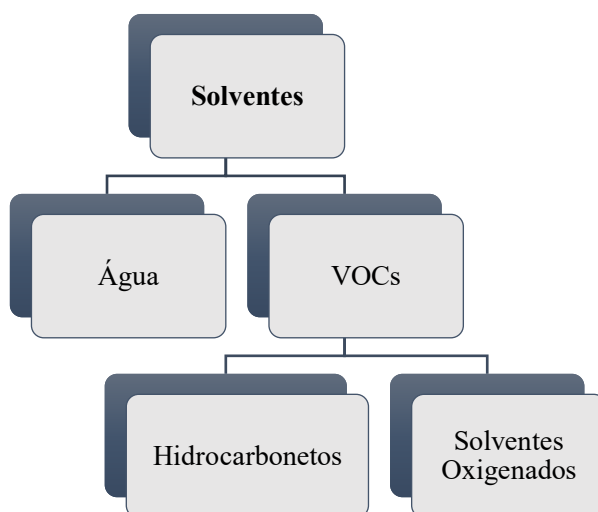


Figura 1.3 - Exemplos de tipos de solventes que podem ser adicionados à tinta

Os solventes são utilizados para estabilizar ou dispersar as resinas, os pigmentos e quaisquer outros aditivos da tinta na forma líquida durante a aplicação da tinta e de forma a que esta possa ser aplicada corretamente na superfície. Estes garantem que a tinta não seque rapidamente (não deixando uma superfície aparentemente enrugada), nem que seque muito lentamente (evitando assim a presença de pingos e manchas no revestimento) (Bell, 2006; Siegel et al., 2000). Os solventes são normalmente avaliados quanto à sua solubilidade (capacidade de dissolver a resina), volatilidade (rapidez com que se evapora), odor e toxicidade. A taxa de evaporação, as propriedades de fluxo e a viscosidade são pontos a considerar na escolha deste produto. Estes solventes incluem água, solventes hidrocarbonetos e oxigenados (estes dois últimos são considerados VOCs, contudo, os fabricantes estão a formular novas composições de modo a minimizar o seu teor) (Figura 1.3) (Bender, 2012).

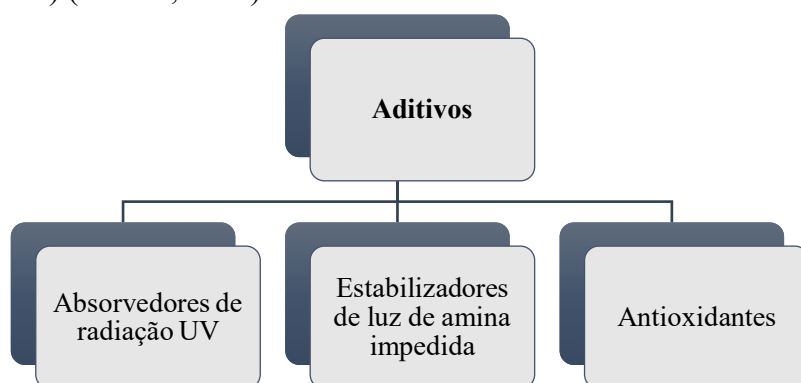


Figura 1.4 - Aditivos que podem ser colocados na tinta automóvel

Por último, os aditivos são substâncias que podem ser utilizadas para absorver a radiação UV, estabilizar a luz de amina impedida ou ter efeito antioxidante sobre as plaquetas de alumina ou mica se estas estiverem presentes na superfície do revestimento base (Figura 1.4) (Bell, 2006; Bender, 2012). Os aditivos são acrescentados normalmente em pequenas quantidades (em geral, 5%) de modo a transmitir certas qualidades à tinta e no revestimento final, como proteção do veículo contra a quebra do filme devido à exposição prolongada ao sol, à radiação UV e ao clima (Ferreira, Oliveira, Gonçalves, & Gomes, 2017; Maric, Van Bronswijk, Lewis, & Pitts, 2012).

Em geral, o revestimento automóvel do fabricante do equipamento original (OEM – *Original Equipment Manufacturer's*) é aplicado em diferentes etapas (Liszewski et al., 2010; McIntee et al., 2010). Embora, alguns dos revestimentos automóveis possam ser compostos por mais de dez camadas (Chen et al., 2015; Houck et al., 2015), este apenas consiste em quatro camadas básicas, onde cada uma atinge alguns micrómetros de

espessura: eletro-revestimento, primário, base e verniz (Figura 1.5) (Ferreira, Oliveira, Gonçalves, et al., 2017; Kwofie et al., 2018; Maric et al., 2012; Milczarek, Dziadosz, & Zięba-Palus, 2009).

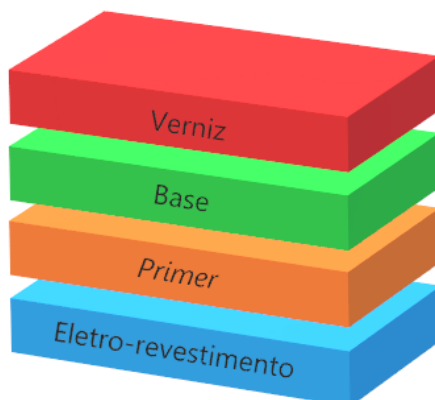


Figura 1.5 - Estrutura física da pintura automóvel, onde se pode visualizar as diferentes camadas que compõem a mesma (Adaptado de (Ryland & Suzuki, 2011))

A primeira camada disposta é designada de eletro-revestimento (denominada deste modo devido ao facto desta camada ser eletrolisada à superfície (Liszewski et al., 2010)) e tem como objetivo permitir uma boa aderência entre a carroçaria e as restantes camadas, proporcionando também resistência à corrosão (Chen et al., 2015; De Gelder et al., 2005; Ferreira, Oliveira, Gonçalves, et al., 2017; Lv et al., 2012; Maric et al., 2013).

Por cima desta camada encontra-se o *primer* ou primário de superfície que, frequentemente, é constituído por resina *epóxi* (Houck et al., 2015). Esta camada confere resistência mecânica ao revestimento e à degradação pela luz ultravioleta, tal como a camada de anterior. Garante também uma superfície suave e uniforme para melhorar a aparência e o desempenho da camada seguinte, a base, escondendo as imperfeições que possam ter surgido aquando a aplicação na superfície (De Gelder et al., 2005; Ferreira, Oliveira, Gonçalves, et al., 2017; Lv et al., 2012; Maric et al., 2013).

As duas camadas de tinta referidas acima são compostas por aglutinantes, pigmentação básica, pigmentação antiferrugem (resistente à corrosão), extensores e *fillers*. Estas duas camadas juntas são as principais responsáveis pela proteção contra a corrosão (Caddy, 2001; Chen et al., 2015; De Gelder et al., 2005; He et al., 2013; Houck et al., 2015; Lv et al., 2012).

A base é responsável por fornecer cor e efeitos visuais ao automóvel (De Gelder et al., 2005; Maric et al., 2013). Esta contém pigmentos, *fillers*, plaquetas de alumina ou mica embutidas no aglutinante (De Gelder et al., 2005; Kwofie et al., 2018), podendo conter outro tipo de partículas responsáveis pela cor do revestimento (He et al., 2013; Lv et al.,

2012). A composição química desta camada tem vindo a ser alterada ao longo dos anos para substâncias à base de água de modo a proporcionar uma atmosfera mais saudável para os trabalhadores responsáveis pelo fabrico automóvel e para o meio ambiente. Por exemplo, metais pesados como chumbo e crómio já não são utilizados na formulação da base (Houck et al., 2015).

A última camada designa-se de verniz (ou camada de aglutinante) e tem aproximadamente 40µm de espessura. Esta é uma camada não pigmentada e sem cor que proporciona brilho e protege a base de uma rápida degradação (Chen et al., 2015; De Gelder et al., 2005), fornecendo a aparência final da superfície (Liszewski et al., 2010; Maric et al., 2012). Para além destas características, esta também faculta dureza, proteção física contra destroços e/ou detritos que se possam encontrar na estrada e resistência a químicos (Maric et al., 2012). Esta é composta por resinas, pigmentos e aditivos como absorvedores de radiação UV e estabilizadores de luz de amina impedida (Bender, 2012; De Gelder et al., 2005; He et al., 2013).

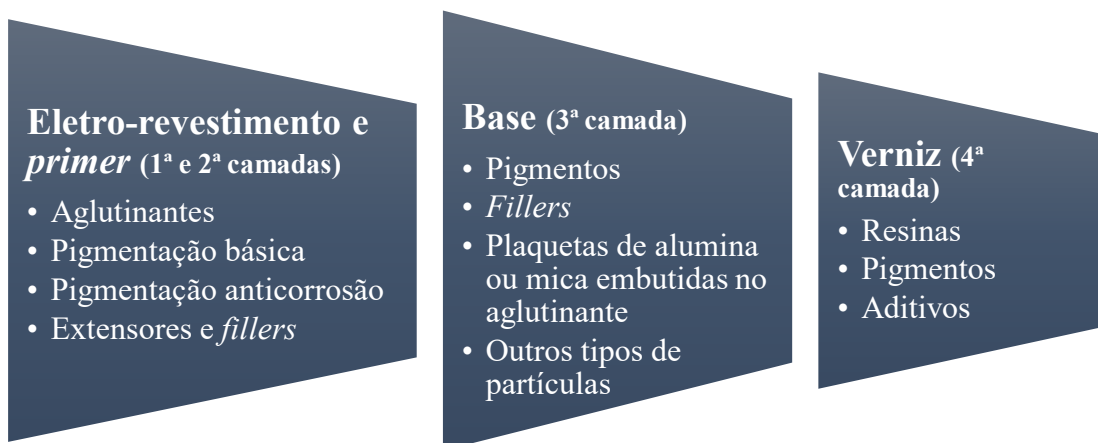


Figura 1.6 - Constituintes químicos de cada camada de revestimento automóvel

Cada uma das camadas referidas tem uma função específica e diferentes composições químicas (Figura 1.6), de modo a estarem preparadas para suportar a camada de revestimento seguinte para formar um filme durável que não lasque (Bell, 2006; Bysko, Krystek, & Bysko, 2018; Kwofie et al., 2018; Milczarek et al., 2008; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008a).

Como já referido, as tintas automóveis representam um tipo de vestígios frequentemente encontrados em cenas de crime que envolvam acidentes de viação, usualmente sob a forma de pequenos fragmentos de tinta, com uma área que ronda os milímetros (ou

menos), ou sob a forma de lascas visíveis de tinta em roupas (em casos de atropelamento) ou outro tipo de suporte (Caddy, 2001; Lavine, White, Allen, & Weakley, 2017; Trzcińska et al., 2013; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006; Zięba-Palus, Michalska, & Wesełucha-Birczyńska, 2011; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008c; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008a).

A tinta automóvel, em forma de fragmentos e lascas, é reconhecida como uma valiosa forma de vestígio de contacto (Maric et al., 2012), sendo um dos vestígios físicos mais recebidos em laboratório para exames periciais (exames físico-químicos) (Maric et al., 2014; Milczarek et al., 2008; Trzcińska et al., 2013; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006).

O objetivo principal da análise deste tipo de vestígio é estabelecer um grau de similaridade entre o vestígio encontrado na cena de crime e uma amostra retirada do veículo suspeito (amostra referência) para indicar se estes possuem a mesma origem (Chen et al., 2015; Ferreira, Oliveira, & Gomes, 2017; He et al., 2013; Lavine, White, Allen, Fasasi, & Weakley, 2016; Nishiwaki et al., 2009; Trzcińska et al., 2013; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006; Zięba-Palus et al., 2010, 2011).

A quantidade e a natureza da tinta transferida (por exemplo, fragmentos ou lascas) depende das propriedades da tinta (como aderência e qualidade), da natureza da superfície do substrato (rugoso ou macio, por exemplo) e da intensidade do contacto (força e pressão envolvidas). Os acidentes de viação são bons exemplos de transferência de tinta (Muehlethaler et al., 2013), podendo ocorrer entre viaturas ou entre viatura e vítima(s) de atropelamento (Ferreira, Oliveira, Gonçalves, et al., 2017; Liszewski et al., 2010). Normalmente, os fragmentos de tinta são transferidos quando a força de contacto é suficiente para causar deformação da carroçaria do carro (Milczarek et al., 2008; Muehlethaler et al., 2013). Quanto menores as forças envolvidas na colisão, mais provável é não existir transferência de tinta (Muehlethaler et al., 2013).

O processo de recolha é o passo mais importante em qualquer caso forense. Os vestígios de tinta têm um elevado valor devido ao facto de, através da similaridade entre os vestígios recolhidos, ajudarem a identificar o veículo que esteve envolvido no acidente de viação (Houck et al., 2015; Jakub M. Milczarek et al., 2008; Muehlethaler et al., 2013; Nishiwaki et al., 2009). Devem-se recolher amostra(s) problema e várias amostras de referência/controlo, estas últimas retiradas de vários locais perto do ponto/zona de impacto (mesmo painel) devido a possíveis alterações do sistema de pintura automóvel,

tais como pequenas diferenças na espessura das camadas e/ou na sequência da camada, tendo o cuidado de documentar a localização exata das amostras recolhidas (através de *croquis*, descrição e fotografias gerais, de enquadramento e de pormenor) (Ferreira, Oliveira, & Gomes, 2017; He et al., 2013; Houck et al., 2015; Lavine et al., 2016; Milczarek et al., 2008; Muehlethaler et al., 2013; Nishiwaki et al., 2009; Rojas-Rojas et al., 2017; Trzcińska et al., 2013; Zięba-Palus, 1999; Zięba-Palus et al., 2011; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008c; Zięba-Palus et al., 2010; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008a). Quando possível, amostras problema e referência devem ser recolhidas de ambos os veículos para facilitar a análise (Houck et al., 2015).

A recolha é realizada com o auxílio de bisturis e pinças descartáveis, tendo o cuidado de recolher todas as camadas de tinta. O uso de fita cola não é aconselhável devido à possível contaminação dos vestígios através dos componentes químicos da fita cola, inviabilizando deste modo a determinação da composição da tinta (Muehlethaler et al., 2013).

Devido à complexidade da composição química das tintas, à pequena quantidade de amostra disponível e, ao facto de ser necessário precisão na caracterização dos vestígios, a análise torna-se uma tarefa árdua (Chen et al., 2015; Lavine et al., 2017; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008; Zięba-Palus, Zadora, Milczarek, et al., 2008), sendo necessário o uso de microtécnicas sensíveis como FTIR-ATR e Raman (Mukai et al., 2008; Zięba-Palus, 1999).

Inicialmente, a análise forense de tintas estava limitada inteiramente ao uso de microscopia e de testes com solventes microquímicos (ou testes microquímicos), com o intuito de determinar a sequência das camadas da tinta e classificar as resinas utilizadas no fabrico da tinta (Maric et al., 2012). Os testes microquímicos são destrutivos e tinham como principal objetivo a distinção das diferentes camadas, uma vez que cada camada tem a sua própria composição química e, portanto, reagirão de formas distintas a agentes oxidantes, desidratantes ou redutores. Estes testes devem ser aplicados primeiramente a amostras conhecidas para avaliar a utilidade destes em amostras específicas (Houck et al., 2015).

Nos últimos anos, vários protocolos têm vindo a ser desenvolvidos e otimizados para analisar e discriminar diferentes amostras de tintas (De Gelder et al., 2005; J. Zięba-Palus, 1999).

Em primeiro lugar, a análise por microscopia ótica foi introduzida, revelando a existência de diferenças nas cores – conseguindo discriminar e classificar as tintas automóveis (McIntee et al., 2010; Nishiwaki et al., 2009; Trzcińska, Zięba-Palus, & Kościelniak, 2009; Zięba-Palus et al., 2010) – e na sequência das camadas dos fragmentos, permitindo assim determinar o número de camadas, a espessura das diferentes camadas de tinta, o formato das partículas (como dos pigmentos, flocos de metal, etc.) e a distribuição destas em cada camada (Bell, 2006; Caddy, 2001; Edmondstone et al., 2004; McIntee et al., 2010; Milczarek et al., 2008; Muehlethaler et al., 2013; Zięba-Palus, 1999). Contudo, este método é demorado, e os resultados obtidos dependem de fatores como a qualidade de visão do analista e o grau de iluminação do espaço (Trzcińska et al., 2009; Zięba-Palus et al., 2010).

Após a análise microscópica, é frequentemente realizada uma análise química e/ou espectroscópica, com recurso a técnicas como a microespetrometria (MSP – *Microspectrometry*), a microscopia de varredura eletrónica acoplada a espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (SEM-EDX – *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray spectroscopy*), a fluorescência de raio-X (XRF – *X-ray fluorescence*), a cromatografia gasosa por pirólise acoplada com espectrómetro de massa (Py-GC/MS – *Pyrolysis gas chromatography mass spectroscopy*), a espectroscopia Raman e a espectroscopia de infravermelhos (como por exemplo, FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) (Bradley, Mehlretter, & Wright, 2010; Burns & Doolan, 2005; Buzzini & Stoecklein, 2005; Colombini & Kaifas, 2010; De Gelder et al., 2005; Ferreira, Oliveira, Gonçalves, et al., 2017; He et al., 2013; Liszewski et al., 2010; Lv et al., 2012; Maric et al., 2012; Muehlethaler et al., 2013; Trzcińska et al., 2013; Zięba-Palus, 1999; Zięba-Palus et al., 2011, 2010; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008a, 2008b, 2008c).

A microespetrometria (MSP) é uma combinação entre a microscopia ótica e a espectrometria visível (Trzcińska et al., 2013). É uma técnica não destrutiva que caracteriza as tintas automóveis através da medição objetiva da cor, ao contrário dos resultados subjetivos obtidos pela comparação visual na microscopia ótica (Maric et al., 2012; Trzcińska et al., 2009). O espectro obtido por esta técnica consiste numa resposta resumida de todos os componentes da tinta responsáveis pela cor (Zięba-Palus et al., 2010).

A cromatografia gasosa por pirólise acoplada com espectrómetro de massa (Py-GC/MS) é uma técnica destrutiva que analisa a composição orgânica de amostras de tinta, tendo a



capacidade de determinar compostos como resinas, aditivos e solventes. (Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008; Zięba-Palus, Zadora, Milczarek, et al., 2008). Esta técnica é influenciada pelo tamanho e forma das amostras e pelos parâmetros instrumentais, como a rampa de temperatura, o tipo de coluna e o fluxo de gás (Houck et al., 2015).

A microscopia de varredura eletrônica acoplada a espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (SEM-EDX) e a fluorescência de raios-X (XRF) são técnicas não destrutivas, semelhantes e complementares. A principal diferença está na fonte de luz utilizada, o SEM-EDX utiliza um feixe de elétrons enquanto o XRF utiliza um feixe de raio-X (Caddy, 2001). Todos os pigmentos inorgânicos que estejam presentes na tinta podem ser identificados com base na análise elementar a partir destas técnicas (Milczarek et al., 2008).

A espectroscopia *Raman* é uma técnica não destrutiva de alta sensibilidade e especificidade (Rojas-Rojas et al., 2017) que não requer preparação da amostra nem muita quantidade de amostra (Ferreira, Oliveira, & Gomes, 2017; Rojas-Rojas et al., 2017) e possui uma boa resolução (De Gelder et al., 2005; Zięba-Palus et al., 2011).

A espectroscopia de infravermelhos (IR) é a técnica não destrutiva mais utilizada na caracterização de tintas automóveis (Houck et al., 2015; Milczarek et al., 2008; Zięba-Palus, 1999; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008c) devido à sua precisão e rapidez de resposta (Chen et al., 2015; He et al., 2013). Fornece informação relevante sobre a composição química da tinta (principalmente sobre o tipo de resina, *fillers* e pigmentos inorgânicos) (Maric et al., 2012; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006; Zięba-Palus et al., 2011; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008c). A espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia *Raman* são técnicas complementares e, apesar de serem técnicas espectroscópicas vibracionais, os espectros destas fornecem informações distintas devido à natureza diferente das interações e das regras de seleção (Buzzini & Stoecklein, 2005; Chen et al., 2015; De Gelder et al., 2005; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006; Zięba-Palus et al., 2011).

A espectroscopia de infravermelho (IR) estuda as interações da radiação infravermelha com a matéria, cuja absorção ou transmissão origina transições moleculares de um estado vibracional ou rotacional de energia para outro (Mariotti, Ortiz, & Limberger, 2015; Moffat, Osselton, & Widdop, 2011; Skoog, West, Holler, & Crouch, 2004; Smith, 2011; Stuart, 2004). A região do infravermelho pode ser subdividida em três regiões distintas

(“near IR” (NIR), “médium IR” (MIR) e “far IR” (FIR)) (Moffat et al., 2011), de acordo com o número de onda (Tabela 1.1) (Smith, 2011).

Tabela 1.1 - Regiões do espectro eletromagnético na zona do infravermelho

Zona do Espectro	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Infravermelho Próximo (NIR)	4000-14000
Infravermelho Médio (MIR)	400-4000
Infravermelho Longínquo (FIR)	4-400

Deste modo, a radiação IR geralmente não é suficientemente energética para causar transições eletrônicas, mas pode estimular vibrações ou rotações moleculares na amostra em questão (Moffat et al., 2011; Skoog et al., 2004) e, assim permite determinar a radiação incidente absorvida para um determinado número de onda (Moffat et al., 2011). Os números de onda em que ocorrem estas vibrações são característicos de cada grupo funcional, uma vez que a absorção de energia está relacionado com o número de átomos e o número de ligações presentes (Moffat et al., 2011; Skoog et al., 2004), fazendo com que cada amostra produza um espectro único (Caddy, 2001; Houck et al., 2015; Muehlethaler et al., 2013; Smith, 2011).

Para que uma molécula absorva radiação IR e surja como pico no espectro de infravermelho, esta precisa de sofrer uma variação no momento dipolar (Rojas-Rojas et al., 2017) – produto do valor absoluto de cargas separadas, sendo uma característica das moléculas polares (estas moléculas contêm uma distribuição de carga desigual, dando origem a este momento) (Reger, Goode, & Mercer, 1997) – como consequência do movimento vibracional ou rotacional causado pela radiação (Mariotti et al., 2015; Smith, 2011). Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alterado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um dos movimentos (vibração ou rotação) (Mariotti et al., 2015).

O resultado de uma análise em espectroscopia de IR é designado de “Espectro de Infravermelho” e consiste num gráfico onde a intensidade da radiação absorvida ou transmitida é representada em função do número de onda da radiação incidente (Caddy, 2001; Smith, 2011). O espectro pode ser interpretado para determinar grupos funcionais de elementos ou comparado com espectros de outras amostras (por exemplo, amostras de

referência) ou coleções de padrões para estabelecer identidade, similaridade ou diferenças (Caddy, 2001).

Para estudos quantitativos, a análise dos picos nos espectros obtidos é proporcional à concentração, deste modo, a Lei de Lambert-Beer pode ser utilizada para a determinação das concentrações de moléculas nas amostras (Smith, 2011).

A espectroscopia FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) é um dos exemplos de espectroscopia IR, esta é baseada na interferência da radiação entre dois feixes, resultando um interferograma (Stuart, 2004), que consiste no gráfico da distância do espelho *versus* a intensidade e pode ser apresentado em função do tempo, devido ao facto de os movimentos do espelho possuírem a velocidade controlada (Bell, 2006). A conversão do interferograma para espectro é garantida através da manipulação do interferograma de acordo com um algoritmo desenvolvido por Fourier (Smith, 2011; Stuart, 2004).

Os componentes do FTIR podem ser esquematizados de acordo com a Figura 1.7 (Stuart, 2004; Thermo Nicolet Corporation, 2001).

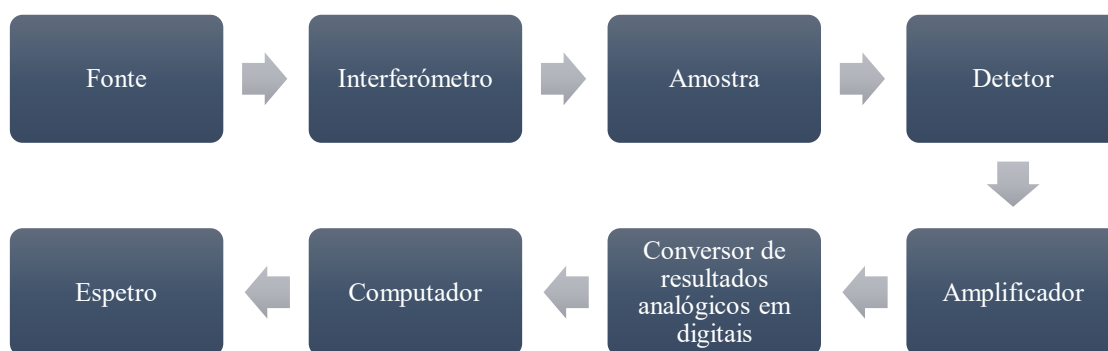


Figura 1.7 - Esquema dos componentes básicos de um FTIR, adaptado de (Stuart, 2004; Thermo Nicolet Corporation, 2001)

O feixe de energia infravermelha é emitido por uma fonte de corpo negro que passa através de uma abertura que controla a quantidade de energia que atinge a amostra (e no detetor). O feixe atravessa o interferómetro onde ocorre a “codificação espectral” (que consiste num tipo único de sinal que contém todas as frequências IR). A maioria dos interferómetros contém um separador de feixe que é responsável por receber o feixe IR e dividi-lo em dois feixes. Um dos feixes é refletido para o espelho fixo e o outro reflete-se para o espelho móvel (posicionado num mecanismo que permite que este se desloque uma distância muito curta) do separador de feixe. Estes dois feixes intercetam-se quando se encontram no separador de feixe. Devido à diferença das distâncias que os feixes têm,

o sinal que sai do interferómetro é o resultado da interação de ambos, um com o outro (Bell, 2006).

De seguida, o feixe entra no compartimento da amostra atravessando-a ou refletindo, dependendo do tipo de análise que está a ser realizada. É nesta etapa que as frequências específicas de energia são absorvidas (característica única de cada amostra). De seguida, o feixe passa pelo detetor para a medição final, sendo que os detetores utilizados são apropriados para medir o sinal especial do interferograma. No amplificador e conversor de resultados analógicos em digitais o sinal medido é digitalizado. Posteriormente, os dados são enviados para o computador onde a transformação de Fourier ocorre. Finalmente, o Espetro Infravermelho Final é apresentado ao utilizador para interpretação e/ou qualquer outra tarefa (Thermo Nicolet Corporation, 2001).

Como é necessária uma escala relativa para a intensidade de absorção, é medido um espectro de *background*. Esta é normalmente uma medição sem qualquer conteúdo na superfície do cristal, deste modo é possível a determinação da percentagem de transmitância (%T). Esta é uma técnica que consiste na remoção de todas as características instrumentais das análises, garantindo que as características espectrais presentes no espectro são estritamente devido à amostra (Thermo Nicolet Corporation, 2001).

Os espectros de IR podem ser complexos e as características de frequência variam com o estado físico da molécula, sendo que a posição de um grupo funcional no espectro é influenciada pela mudança de fases, por efeitos estéricos (resultado das forças não ligantes entre partes de uma molécula (Tolman, 1977)) e tamanho relativo das cargas de outros grupos funcionais (Sinko, 2006). Deste modo, a interpretação dos espectros por vezes é complexa. Como medidas auxiliares existem tabelas de correlação e bases de dados como bibliotecas digitais (Mariotti et al., 2015; Skoog et al., 2004).

De facto, a espectroscopia FTIR é atualmente a técnica de espectroscopia IR mais utilizada, sendo o método mais eficiente na análise de sistemas multicomponentes como as tintas automóveis (Bradley et al., 2010; Caddy, 2001; Chen et al., 2015; Ferreira, Oliveira, & Gomes, 2017; Maric et al., 2014, 2013; Jakub M. Milczarek et al., 2008; Muehlethaler et al., 2013; Rojas-Rojas et al., 2017; Zięba-Palus, 1999; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008).

O FTIR-ATR é uma técnica não destrutiva, simples e robusta que minimiza a necessidade de preparação de amostras, uma vez que apenas é necessário a deposição direta da amostra na superfície do cristal ATR (Reflexão Total Atenuada ou *Attenuated Total Reflectance*) (Figura 1.8) (Maric et al., 2012; Mariotti et al., 2015), permitindo uma rápida caracterização da superfície da camada exterior (por exemplo, o verniz) (Maric et al., 2013; Sharma, Bhardwaj, & Kumar, 2019).

O acessório ATR consiste num cristal composto por um material que contenha um alto índice de refração, como o diamante. A combinação do índice de refração com a geometria do cristal facilita uma série de reflexões internas referidas como onda evanescente. Este cristal necessita de ter um índice de refração elevado de modo a estabilizar a onda evanescente (Bell, 2006).

Quando a amostra é pressionada contra o cristal, uma pequena fração de cada reflexão penetra na amostra, permitindo que ocorram interação e absorção. De um modo geral, quantas mais reflexões, mais oportunidades existem para ocorrer a absorção fazendo com que os sinais resultantes sejam mais fortes (Bell, 2006).

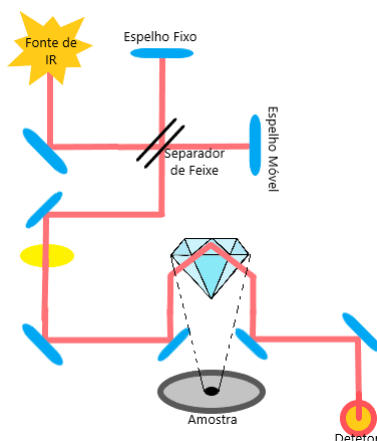


Figura 1.8 - Esquema representativo do modo de funcionamento do FTIR-ATR

O FTIR-ATR tem a capacidade de fornecer informações sobre o tipo de tinta, a composição e a abundância relativa de resinas, pigmentos e *fillers* (Bradley et al., 2010; Caddy, 2001; Houck et al., 2015; Maric et al., 2014, 2013; Zięba-Palus, 1999; Zięba-Palus, Milczarek, et al., 2008).

Esta técnica permite a análise de pequenas quantidades de amostra, com pouca perda de amostra, sendo uma característica importante nas investigações forenses (Chen et al., 2015; Lavine et al., 2017; Jakub M. Milczarek et al., 2008; Muehlethaler et al., 2013). Os espetros das amostras podem ser obtidos em poucos segundos e com elevada qualidade, devido ao facto de o interferograma ser medido rapidamente (geralmente na ordem do

segundo) (Chen et al., 2015; He et al., 2013; Thermo Nicolet Corporation, 2001). Deste modo, esta técnica foi escolhida como um dos métodos forenses de análise de tintas em muitos países (Burns & Doolan, 2005; Flynn, O'Leary, Lennard, Roux, & Reedy, 2005; He et al., 2013; Zięba-Palus, 1999; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006).

Os pequenos picos visíveis nos espectros obtidos são os sinais da presença dos pigmentos e *fillers* na tinta, sendo mais intensos na região entre 400-1000cm<sup>-1</sup> (Jakub M. Milczarek et al., 2008). Esta região (infravermelho médio) é a mais utilizada em análises qualitativas e é denominada de região da impressão digital (ou *fingerprint*), uma vez que apresenta a maior parte do detalhe do espectro. Também é nesta região que pequenas alterações na estrutura e composição de uma molécula darão origem a mudanças significativas na distribuição e aparência dos picos presentes no espectro (Mariotti et al., 2015).

Normalmente, a identificação dos polímeros/resinas baseia-se na comparação dos espectros obtidos com os espectros referência (Jakub M. Milczarek et al., 2008). Os espectros de IR adquiridos de cada camada são comparados com o revestimento do veículo suspeito (Kwofie et al., 2018).

Vários laboratórios, principalmente na Europa, inserem o fragmento de tinta em resinas (Muehlethaler et al., 2013; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006), como ceras (Flynn et al., 2005; Zięba-Palus, 1999), *epóxi* (Kwofie et al., 2018), metacrilato (De Gelder et al., 2005), poliésteres e cianoacrilato (Flynn et al., 2005), para depois cortar o mesmo em secções perpendiculares à estrutura da tinta com o auxílio de um micrótomo. Este método permite assegurar que as secções cortadas finamente contenham as quatro camadas básicas de tinta (Kwofie et al., 2018). De seguida, são analisadas as amostras embutidas e a resina pura, de modo a verificar a possibilidade de sobreposições físicas e interferências a nível do espectro (De Gelder et al., 2005; Lavine et al., 2017).

Adicionalmente, estudos realizados pela Polícia Montada Real Canadense, ou *Royal Canadian Mounted Police* (RCMP), mostraram que os veículos poderiam ser diferenciados através de várias características, como cor, sequência de camadas e composição química de cada uma destas. Para tal, a mesma força policial desenvolveu a *Paint Data Query Database* (PDQ), uma base de dados onde se pode pesquisar, comparar e encontrar espectros de FTIR (Caddy, 2001; Huang & Beauchemin, 2017; Kwofie et al., 2018; Lavine et al., 2016; McIntee et al., 2010). Esta base de dados contém informação acerca de 21 000 amostras de veículos (amostras de tinta adquiridas de veículos

diretamente da fábrica e amostras de veículos que já circulam) levando a um total de 84 000 camadas individuais de tinta. Estas amostras representam os veículos utilizados e vendidos na América do Norte. Esta base de dados é utilizada por 75 estados americanos e pelos laboratórios federais, incluindo o laboratório do FBI (*Federal Bureau of Investigation*) (Caddy, 2001).

Para esta base de dados foram desenvolvidos pré-filtros de busca para facilitar a pesquisa e com a finalidade de diferenciar espectros semelhantes (mas não idênticos). Normalmente, a PDQ utiliza campos baseados em texto (como cor, códigos de texto químicos, sequência de camadas) para a pesquisa com o objetivo de obter uma pré-seleção de espectros que são posteriormente verificados manualmente (Heudt et al., 2013).

Este trabalho tem como objetivo a avaliação do potencial discriminatório do FTIR-ATR na análise de tinta automóvel triturada como um todo, isto é, sem qualquer distinção de camadas, para o desenvolvimento de uma metodologia de análise de amostras de tinta automóvel resultantes de transferências em acidentes rodoviários para identificação dos veículos envolvidos.

Nesta dissertação de Mestrado, apresentam-se os resultados da análise de dois tipos de amostras de tintas automóveis por FTIR-ATR, mais concretamente, amostras de referência – amostras preparadas em laboratório baseadas em misturas de pó de tintas em várias proporções – e amostras de casos reais – amostras recolhidas em locais dos acidentes de viação com o auxílio do Comando Territorial de Setúbal da GNR, bem como do Destacamento Territorial de Almada da GNR.





## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Revisão da Literatura

Na recolha de informação para a revisão da literatura utilizou-se as bases de dados *B-on* e *ScienceDirect*. Pesquisaram-se os termos “tintas automóveis (em inglês, *automotive paint/ink*)” AND “FTIR-ATR (em inglês, *ATR-FTIR*)” AND “análise forense (em inglês, *forensic analysis*)” e selecionaram-se artigos originais publicados entre 1995 e 2019 com relevância para o presente estudo, utilizando como opção de filtros, “artigos revistos por pares”, bem como, “artigos publicados em revistas científicas”.

### 2.2 Recolha de Amostras de Tintas Automóveis

Para a realização deste estudo foram obtidos dois tipos de amostras: amostras de tinta automóvel de referência obtidas de oficinas locais e amostras de casos reais obtidas com o auxílio do Destacamento Territorial de Almada da Guarda Nacional Republicana (GNR) no decorrer do estágio curricular realizado.







As amostras foram recolhidas e guardadas no LabForSci (*Forensic Research Laboratory*) situado no Instituto Universitário Egas Moniz, onde o restante trabalho de análise foi efetuado.

#### 2.2.1 Amostras de Referência

Dez amostras de carroçaria com dimensões de, aproximadamente, 13x13cm foram recolhidas de oficinas locais, registando-se informações como a marca, a cor e, quando possível, o modelo do veículo. A Tabela 2.1 apresenta as amostras recolhidas dos locais acima mencionados, indicando ainda a marca, o modelo (quando obtido) bem como a cor das mesmas (anexada com uma fotografia da própria amostra).

Já no laboratório, as amostras de tinta automóvel foram retiradas dos quadrados de carroçaria com o auxílio de bisturis e pinças descartáveis (com o cuidado de retirar todas as camadas que compõe a tinta).

Tabela 2.1 - Identificação das amostras recolhidas das oficinas locais


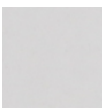









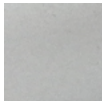

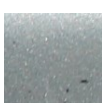

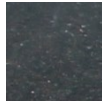
Número da Amostra	Identificação				
	Marca	Modelo	Cor		
1		Renault	--	Vermelho	
2		Citroën	C3	Azul Escuro	
3		Peugeot	--	Preto	
4		Seat	Ibiza	Cinzeno Escuro	
5		Citroën	Saxo	Azul Escuro	
6		Toyota	--	Cinza	
7		Toyota	Hiace	Branco	
8		Opel	Corsa B	Azul Escuro	
9		Honda	--	Cinza	
10		BMW	316	Cinza	

### 2.2.2 Amostras de Casos Reais

Estas amostras foram recolhidas após o “Consentimento informado, esclarecido e livre para participação em estudo de investigação” dos condutores envolvidos nos acidentes rodoviários em causa, com o propósito de utilização das amostras em estudos com fins científicos.

Foram recolhidas amostras de quatro casos reais, duas amostras individuais (ou puras, uma de cada veículo em causa) e duas amostras de transferência (mistura, uma de cada veículo), perfazendo um total de 16 amostras (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Identificação das amostras reais obtidas com a ajuda da GNR

Caso	Amostra	Identificação				
		Marca	Modelo	Cor		
1	Carro que Embateu		Volkswagen	Transporter	Branco	
	Transferência					
	Carro Batido		Ford	Galaxy	Verde	
	Transferência					
2	Carro que Embateu		Fiat	Punto	Cinza	
	Transferência					
	Carro Batido		Toyota	Avensis	Cinza	
	Transferência					
3	Carro que Embateu		Opel	Corsa	Cinza	
	Transferência					
	Carro Batido		BMW	320D	Cinza	
	Transferência					
4	Carro que Embateu		Skoda	Fabia	Cinza	
	Transferência					
	Carro Batido		Honda	CRX	Preto	
	Transferência					

### 2.3 Preparação das amostras

As amostras de tinta de referência foram retiradas dos quadrados com o auxílio de bisturis e trituradas individualmente com um pilão num almofariz, de modo a originar um pó fino para posterior análise por FTIR-ATR (Figura 2.1).

Posteriormente, as tintas em pó foram misturadas aos pares em diferentes percentagens (rácios) para produzir novas misturas de tinta, de modo a se poder verificar a capacidade de diagnóstico do modelo para as diferentes percentagens de mistura, e qual a quantidade mínima de tinta transferida passível de ser detetada corretamente pelo método espectrofotométrico, tendo sido utilizadas transferências entre os 90 e os 10%.

Como se pode visualizar na Tabela 2.3A, no total foram realizadas 45 misturas perfazendo um total de 405 rácios, de modo a analisar todas as combinações possíveis com as amostras obtidas e verificar a existência de diferenças entre as mesmas.

A Tabela 2.3B mostra as percentagens utilizadas de cada tinta triturada para efetuar as misturas. As percentagens utilizadas foram as mesmas para todos os rácios realizados.

Tabela 2.3 - A) Misturas realizadas com as tintas trituradas B) Rácios realizados para cada mistura

A)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1										
2	x									
3	x	x								
4	x	x	x							
5	x	x	x	x						
6	x	x	x	x	x					
7	x	x	x	x	x	x				
8	x	x	x	x	x	x	x			
9	x	x	x	x	x	x	x	x		
10	x	x	x	x	x	x	x	x	x	

B)	Rácio
1	90:10
2	80:20
3	70:30
4	60:40
5	50:50
6	40:60
7	30:70
8	20:80
9	10:90

Todas as amostras, quer individuais quer misturas, foram analisadas através de FTIR-ATR, com o intuito de verificar a existência de diferenças entre os espectros das tintas individuais e se estas também se encontram nas diferentes misturas efetuadas.

As amostras de casos reais foram trituradas nas mesmas condições das amostras de referência e analisadas diretamente por FTIR-ATR.

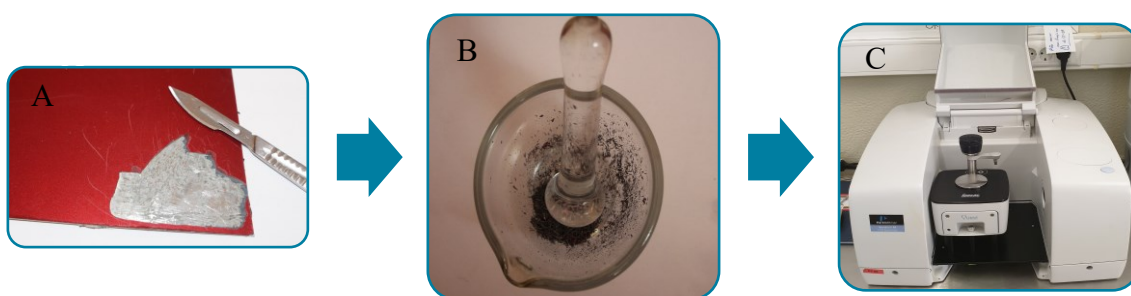


Figura 2.1 - Metodologia utilizada durante o estudo, onde A corresponde à raspagem das diferentes camadas de tinta automóvel; B à trituração da mesma; e C à análise por FTIR-ATR

## 2.4 Análise das amostras por FTIR-ATR

Cerca de 5mg de tintas automóveis de referência (puras e em mistura), assim como as amostras de casos reais foram analisadas por FTIR-ATR (*PerkinElmer Spectrum 65* acoplado a um acessório de ATR *Specac Quest*).

Os parâmetros utilizados consistiram num intervalo de varrimento de 450 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$  e 16 acumulações para a obtenção de espectros com a percentagem de transmitância (%T) em função do número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Entre a análise de cada amostra, o cristal ATR foi limpo com etanol a 96% e foi realizada a correção do *background* seguida e da monitorização do ruído.

## 2.5 Análise dos Resultados

Durante a análise, apenas foram utilizados os dados obtidos no intervalo de varrimento 2000-450 $\text{cm}^{-1}$ , devido a ser a zona do IR com maior detalhe do espectro e a que possui maior diferenciação entre os espectros.

Os gráficos dos espectros das amostras de referência foram realizados com recurso à biblioteca *ggplot2* versão 3.2.1 para o *software* R (Wickham, 2016).

A análise dos resultados foi realizada, inicialmente, através de um *software* desenvolvido para a análise de espectroscopia ótica designado de *Spectragryph* versão 1.2.13 (Menges, 2019). Este programa foi utilizado com o objetivo de ajustar a linha de base de todos os espectros obtidos, deste modo, foi necessário recorrer, inicialmente, a uma das funções do programa que converte os dados obtidos em %Transmitância para Absorvância.

De seguida, recorreu-se ao *software* designado de *KNIME Analytics Platform* versão 4.0.2, desenvolvido para a análise de dados por “*workflow*” para a criação de modelos preditivos (ou de diagnóstico) (Berthold, 2019). Neste programa, foi instalada uma extensão designada de “árvore de decisão” (em inglês, *decision tree*). Esta extensão permite ajustar um modelo a partir de dados de classes de treino, neste caso, as diferentes classes de tinta e suas misturas, podendo ser posteriormente utilizado como modelo discriminador dessas mesmas classes ou classes semelhantes. Neste contexto, este modelo particiona o conjunto de classes a ser analisado (identificado) em conglomerados cada vez mais pequenos (contendo cada vez menos classes), até que cada conglomerado consista em apenas uma classe (Shafer, Agrawal, & Mehta, 2000).

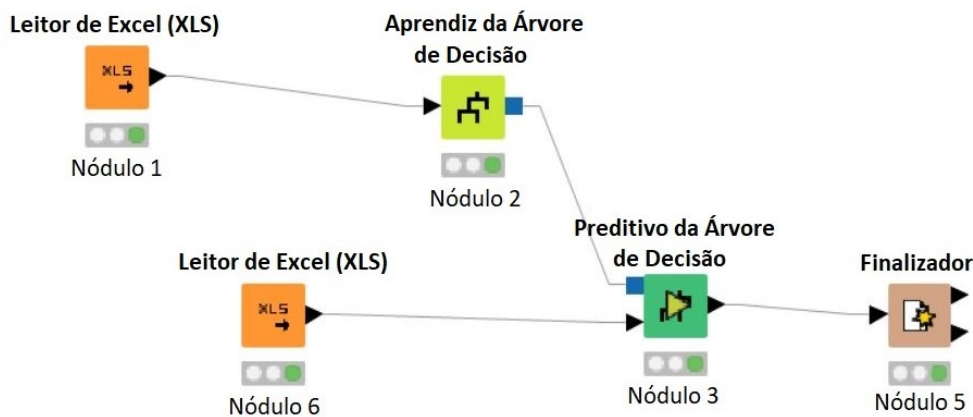


Figura 2.2 - Modelo preditivo utilizado no *software KNIME* para a análise das amostras de tinta automóvel. Adaptado de (Berthold, 2019)

Este modelo preditivo tem como finalidade perceber se é possível revelar o automóvel que, por exemplo, embateu num outro automóvel e de seguida fugiu bem como indicar as proporções de tinta presente numa amostra de cada um dos envolvidos. Cada nódulo apresentado na Figura 2.2, contém as suas próprias configurações.

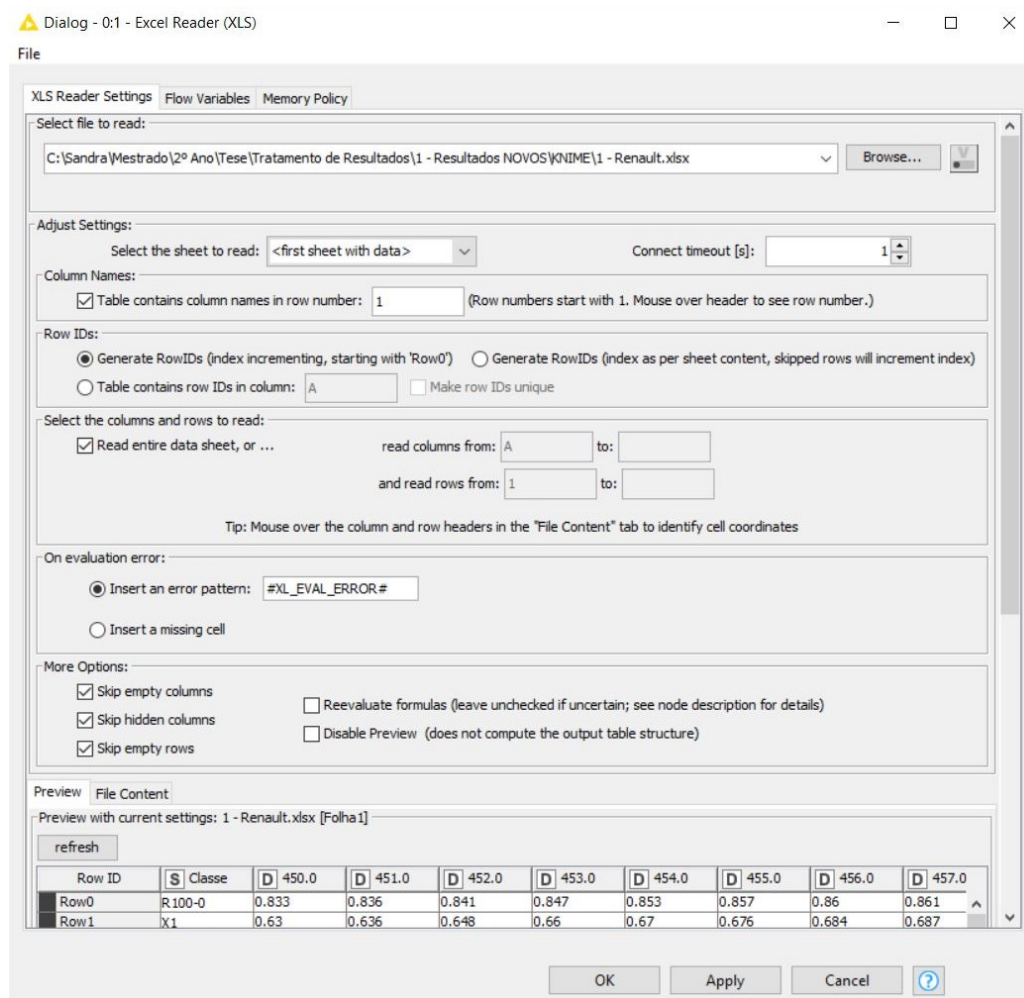


Figura 2.3 – Configurações utilizadas nos Nódulos 1 e 6 (Leitor de Excel (XLS))

Nos nódulos 1 e 6, designados de Leitor de Excel (XLS), são inseridos os documentos a serem processados no modelo preditivo. No nódulo 1 é colocado o ficheiro que contenha uma base de dados de “treino”, onde estão abrangidos todos os valores dos replicados obtidos enquanto no nódulo 6 é inserido uma segunda base de dados de “teste”, onde estão incluídos os valores que se querem testar, neste caso, os dados obtidos dos percentis e da média dos replicados. Nestes nódulos são verificados os ficheiros, de modo a que não haja erros no mesmo que possam ser mal interpretados pelo modelo, como células vazias e/ou mal preenchidas (Figura 2.3).

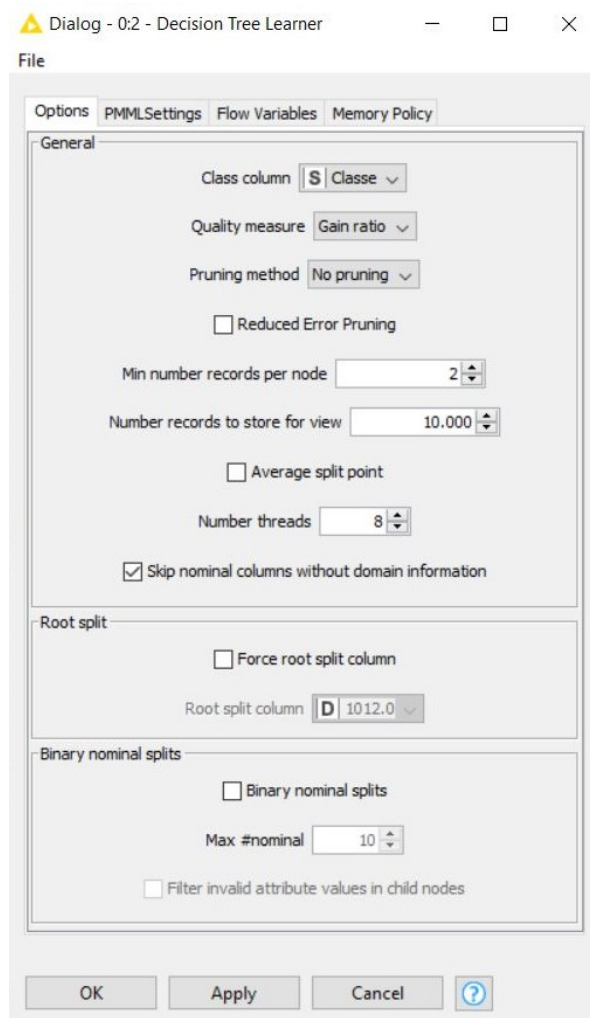


Figura 2.4 - Configurações utilizadas no Nódulo 2 (Aprendiz da Árvore de Decisão)

O nódulo 2, designado de Aprendiz da Árvore de Decisão, induz uma árvore de decisão a partir do ficheiro de “treino”. Nas configurações deste nódulo é possível seleccionar a medida de qualidade de acordo com a divisão a ser calculada. Neste estudo foi utilizada a medida “Gain ratio” pois obtiveram-se melhores resultados com esta (Figura 2.4).

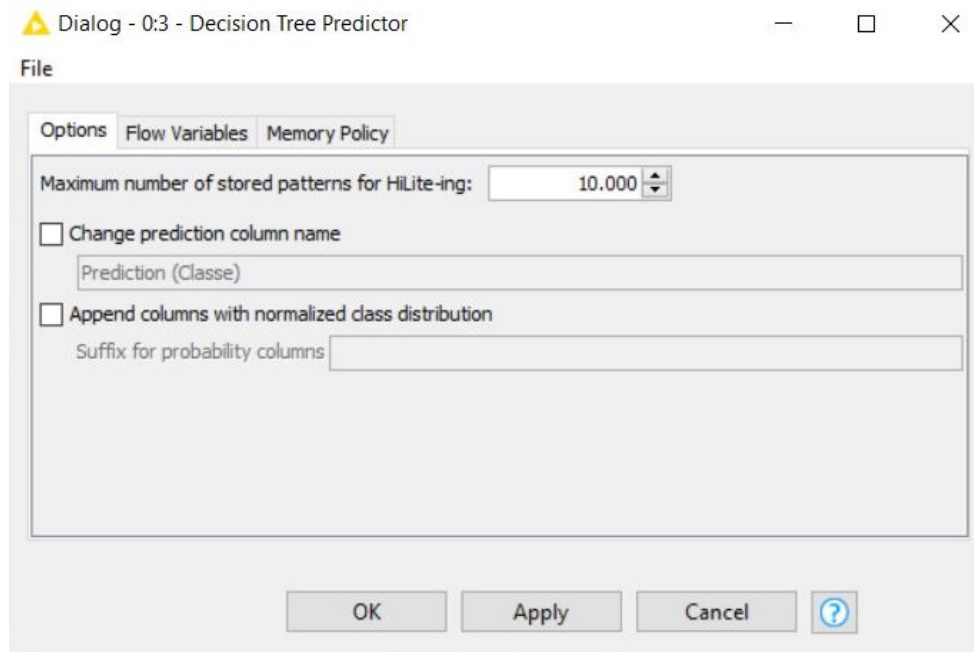


Figura 2.5 - Configurações utilizadas no Nódulo 3 (Preditivo da Árvore de Decisão)

O nódulo 3, designado de Preditivo da Árvore de Decisão, utiliza a árvore já existente no nódulo anterior para prever os valores para o ficheiro de “teste” (Figura 2.5).

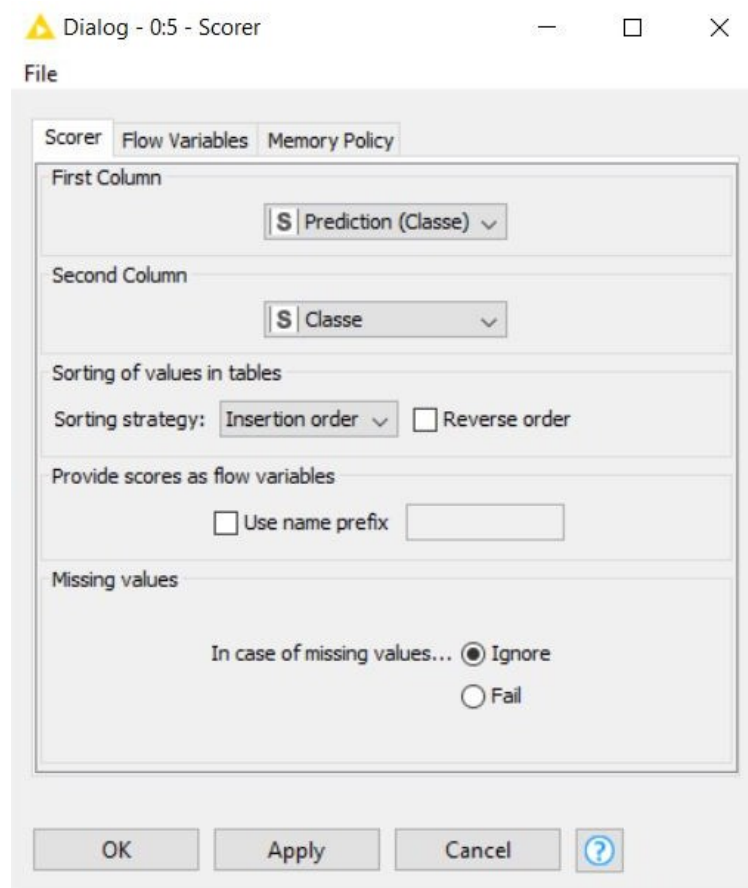


Figura 2.6 - Configurações utilizadas no Nódulo 5 (Finalizador)



Por último o nóduo 5, designado de Finalizador, analisa ambos os ficheiros anteriormente inseridos nos outros nóduos e no final indica qual a exatidão e erro da análise (Figura 2.6).

Por fim, utilizou-se o programa estatístico *online* denominado de *STHDA – Statistical Tools for High-Throughput Data Analysis*, de modo a calcular e visualizar as matrizes de correlação obtidas com os dados dos espectros das amostras de tinta, quer de referência quer de casos reais (Kassambara, 2019).



### 3 Resultados e Discussão

Neste capítulo estão presentes os resultados obtidos das amostras de referência e das amostras reais, bem como uma comparação dos mesmos com outros estudos publicados.

Como nenhum artigo pesquisado estudou amostras onde tivesse ocorrido transferência de tinta, decidiu-se começar por analisar amostras de misturas de pós de tintas para simular amostras em que há transferência de tinta. Com os resultados obtidos, compararam-se os espectros das tintas puras e das misturas, de modo a verificar a possibilidade de identificação dos veículos quando em mistura. De seguida, analisaram-se amostras reais originárias de acidentes de viação ocorridos durante o período de permanência no Destacamento Territorial de Almada da GNR (cerca de 7 semanas).

#### 3.1 Amostras de Referência

A Figura 3.1 mostra os espectros de FTIR-ATR de todas as amostras puras utilizadas para a realização das diferentes misturas de pares de tinta, com um intervalo de varredura entre  $4000\text{--}450\text{cm}^{-1}$ . Como se pode observar, existem amostras com perfis espectrais semelhantes, contudo existem espectros com bastantes diferenças, sendo possível a diferenciação das amostras.

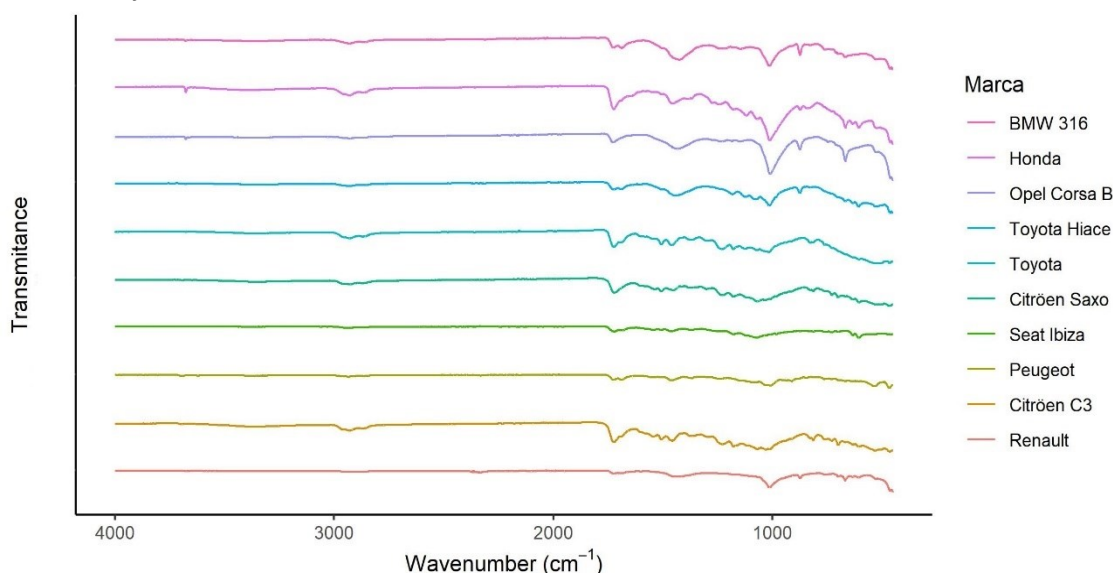


Figura 3.1 - Espectros de FTIR-ATR das amostras puras utilizadas para a realização das diferentes misturas de pares de tinta (num intervalo de varredura entre  $4000\text{ e }450\text{cm}^{-1}$ )

Através da mesma figura, é possível analisar e comparar os perfis espectrais de amostras com cores idênticas (esta comparação apenas é possível com amostras de tinta azul escura e cinza). As amostras de tinta azul escura (Citroën C3 e Citroën Saxo) apresentam semelhanças nos espectros, enquanto a amostra de Opel Corsa B demonstra ter mais

diferenças em relação às primeiras. Relativamente às amostras de cor cinza, as amostras de BMW 316 e Honda aparentam perfis semelhantes e a amostra de Toyota diferencia-se das referidas anteriormente.

As tabelas seguintes apresentam os picos encontrados nas dez amostras puras de referência, bem como a ligação e tipo de vibração a que correspondem cada número de onda e qual o componente característico. Estas tabelas foram construídas a partir de várias tabelas consultadas (Chen et al., 2015; He et al., 2013; Lv et al., 2012; Themes & Co, 2019).

Tabela 3.1 - Picos encontrados no espectro da amostra de Renault vermelho puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1724	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1686	Extensão de C=O	Poliuretanos
1430,76	Extensão de C–O	Dolomite
1013,22	Extensão de Si–O	Talco
873,95	Extensão de C–O	Dolomite
762	Deformação angular de benzeno com uma ligação CH	Poliuretanos
699,5	Deformação angular de C=C–H	Aminas, Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
669	Extensão de OH	Talco
634	---	Sulfato
608	Não identificado	

Tabela 3.2 - Picos encontrados no espectro da amostra de Citroën C3 azul escuro puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1723	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1544	Combinação da deformação angular N-H na extensão em -NH <sub>2</sub> , -CONH <sub>2</sub> e C-N	Aminas e Poliuretanos
1506	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1455,88	Extensão de C-O	Dolomite
1373	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos e Acrílicos
1285	Extensão de NO <sub>2</sub>	Nitrocelulose
1228,08	Vibrações de AR-O-R	<i>Epóxi</i>
1178,45	Extensão simétrica de -N=C=O	Poliuretanos
1069	Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas e Alquídicos
	Extensão de C-O	Acrílicos
1030,49	Extensão de Si-O	Talco
827	Deformação angular do anel benzeno substituído em <i>ortho</i> por =C-H	<i>Epóxi</i>
814,53	Vibração do anel de triazeno	Aminas
762	Deformação angular de C=C-H	Acrílicos
729,59	Deformação angular de C-O	Dolomite
700,15	Deformação angular de C=C-H	Alquídicos e Poliuretanos
633	---	Sulfatos
606	Não identificado	

Tabela 3.3 - Picos encontrados no espectro da amostra de Peugeot preto puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1724,20	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1689	Extensão de C=O	Poliuretanos
1545	Combinação da deformação angular N–H na extensão em –NH <sub>2</sub> , –CONH <sub>2</sub> e C–N	Aminas e Poliuretanos
1462,71	Combinação da deformação angular assimétrica de CH <sub>3</sub> com uma deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Acrílicos
1367,5	Deformação angular de metino	Aminas
	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Acrílicos
1242 e 1144	Extensão de C–O–C e de C–O, respectivamente	Acrílicos
1085	Extensão de C–O	Alquídicos e Acrílicos
1030 e 1009,48	Extensões de Si–O	Talco
937	Não identificado	
913	Deformação angular de OH	Caulino
882,5 e 729,5	Deformações angulares de C–O	Dolomite
845,5	Deformação angular do grupo butil	Acrílicos
	Extensão de N–O	Nitrocelulose
814,5	Vibração do anel de triazeno	Aminas
764,5	Deformação angular de benzeno com uma ligação CH	Poliuretanos
	Deformação angular de C=C–H	Acrílicos
668	Deformação angular de OH	Talco
637	---	Sulfato

Tabela 3.4 - Picos encontrados no espectro da amostra de Seat Ibiza cinzento puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1722,34	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1687,5	Extensão de C=O	Poliuretanos
1543	Combinação da deformação angular de N-H na extensão em -NH <sub>2</sub> , -CONH <sub>2</sub> e C-N	Poliuretanos
1506,5	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1463	Combinação da deformação angular de CH <sub>3</sub> e da deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretanos e Acrílicos
1368	Deformação angular de metino	Aminas e Alquídicos
	Extensão de CH <sub>3</sub>	Acrílicos
1246,5	Extensão assimétrica de C-O	Acrílicos
1177	Extensão simétrica de -N=C=O	Poliuretanos
1071,90	Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas e Alquídicos
	Extensão de C-O	Acrílicos
1016,5	Extensão de Si-O	Talco
982,5	Extensão simétrica de S-O	Sulfato
829	Vibrações do anel benzeno substituído em <i>para</i>	<i>Epóxi</i>
814	Vibração do anel de triazeno	Aminas
763,5	Deformação angular de benzeno com uma ligação CH	Poliuretanos
730	Deformação angular do anel benzeno substituído em <i>ortho</i> por =C-H	Aminas
701,5	Deformação angular de C=C-H	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
633,5		Sulfato
607,5	Não identificado	

Tabela 3.5 - Picos encontrados no espectro da amostra de Citroën Saxo azul escuro puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1720,84	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1539	Combinação da deformação angular de N-H na extensão em -NH <sub>2</sub> , -CONH <sub>2</sub> e C-N	Poliuretanos
1506,77	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1453	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos
1374	Deformação angular de metino	Alquídicos
	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Poliuretanos
1300,5	Não identificado	
1229,68	Vibrações de Ar-O-R	<i>Epóxi</i>
1179,25	Extensão de C-O-C	Acrílicos
1070,55	Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas e Alquídicos
1031,5	Extensão de Si-O	Talco
983	Extensão de S-O	Sulfato
915	Deformação angular de OH	Caulino
827	Vibrações do anel benzeno substituído em <i>para</i>	<i>Epóxi</i>
814,29	Vibração do anel de triazeno	Aminas
728,75	Deformação angular de C-O	Dolomite
700	Deformação angular de C=C-H	Poliuretanos e Acrílicos
667	Deformação angular de OH	Talco
633	---	Sulfato



Tabela 3.6 - Picos encontrados no espectro da amostra de Toyota cinza puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1722,87	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicis, Poliuretanos e Acrílicos
1692	Extensão de C=O	Poliuretanos
1507	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1460,55	Combinação da deformação angular de CH <sub>3</sub> e da deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretanos e Acrílicos
1371,45	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Acrílicos
1297,5	Não identificado	
1230,26	Vibrações de Ar–O–H	<i>Epóxi</i>
1179,41	Extensão simétrica de –N=C=O	Poliuretanos
1125,5	Extensão simétrica de C–O	Aminas
1072	Extensão de C–O	Alquídicis e Acrílicos
1017,49	Extensão de Si–O	Talco
827,36	Vibração do anel de triazeno	<i>Epóxi</i>
815	Vibração do anel de triazeno	Aminas

Tabela 3.7 - Picos encontrados no espectro da amostra de Toyota Hiace branco puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1725,07	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1689	Extensão de C=O	Poliuretanos
1506	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1435,51	Extensão de C–O	Dolomite
1182,10	Extensão simétrica de –N=C=O	Poliuretanos
	Extensão de C–O–C	Acrílicos
1123	Extensão simétrica de C–O	Alquídicos
1076,15	Extensão de C–O	Acrílicos
1014,84	Extensão de Si–O	Talco
874,93	Deformação angular de C–O	Dolomite
827	Vibrações do anel benzeno substituído em <i>para</i>	<i>Epóxi</i>
667,84	Extensão de OH	Talco
634	---	Sulfato
607,66	Não identificado	

Tabela 3.8 - Picos encontrados no espectro da amostra de Opel Corsa B azul escuro puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1726,74	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1434,57	Extensão de C=C-C	Poliestireno
	Extensão de C-O	Dolomite
1234	Vibrações de Ar-O-R	<i>Epóxi</i>
1147,5	Extensão de C-O	Acrílicos
1010,65	Extensão de C-O	Talco
874,68	Deformação angular de C-O	Dolomite
746,5	Deformação angular do anel benzeno substituído em <i>ortho</i> por =C-H	Aminas
	Deformação angular de C=C-H	Alquídicos
	Deformação angular de C=C-H	Poliestireno
667,68	Deformação angular de OH	Talco

Tabela 3.9 - Picos encontrados no espectro da amostra de Honda cinza puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
<b>1723,30</b>	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
<b>1455,5</b>	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos e Acrílicos
<b>1384</b>	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos e Acrílicos
<b>1274,5</b>	Extensões de NO <sub>2</sub>	Nitrocelulose
<b>1242,5</b>	Extensão assimétrica de C–O	Acrílicos
<b>1179</b>	Extensão de C–O–C	Acrílicos
<b>1119,22</b>	Extensão de Si–O	Talco
<b>1070,56</b>	Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas
<b>1012,14</b>	Extensão de Si–O	Talco
<b>873,97</b>	Extensão de C–O	Dolomite
<b>842,43</b>	Extensões de NO <sub>2</sub>	Nitrocelulose
<b>667,51</b>	Deformação angular de OH	Talco
<b>633,69</b>	---	Sulfato
<b>607,66</b>	Não identificado	

Tabela 3.10 - Picos encontrados no espectro da amostra de BMW 316 cinza puro

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1724,16	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1687,69	Extensão de C=O	Poliuretanos
1424,03	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos e Acrílicos
1230,54	Extensão assimétrica de C–O	Acrílicos
1180	Extensão simétrica de –N=C=O	Poliuretanos
	Extensão de C–O–C	Acrílicos
1146	Extensão de C–O	Acrílicos
1014,49	Extensão de Si–O	Talco
874,56	Deformação angular de C–O	Dolomite
828	Vibrações do anel benzeno substituído em <i>para</i>	<i>Epóxi</i>
762,5	Deformação angular de C=C–H	Poliuretanos e Acrílicos
	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	<i>Epóxi</i>
711	Deformação angular do anel benzeno substituído em <i>ortho</i> por =C–H	Alquídicos
699	Deformação angular de C=C–H	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
670	Deformações angulares de OH	Talco
665	Deformações angulares de OH	Talco

Na Tabela 3.11 estão presentes os valores de correlação determinados a partir da comparação entre os espectros das amostras puras, onde se pode observar que estes variam entre 0,11 e 0,96 (valores obtidos com as amostras puras de Seat Ibiza cinzento e Opel Corsa B azul escuro e, Renault e Opel Corsa B, respetivamente), de modo a analisar as similaridades entre as diferentes tintas puras.

Tabela 3.11 - Valores das correlações obtidos através da comparação das amostras puras

	Ren.	C. C3	Peu.	Seat Ibiza	C. Saxo	Toy.	Toy. Hia.	O. Cor. B	Hon.	BMW 316
Ren.	1,00									
C. C3	0,31	1,00								
Peu.	0,68	0,7	1,00							
Seat Ibiza	0,16	0,69	0,49	1,00						
C. Saxo	0,31	0,94	0,66	0,77	1,00					
Toy.	0,25	0,90	0,62	0,62	0,90	1,00				
Toy. Hia.	0,78	0,55	0,71	0,52	0,59	0,58	1,00			
O. Cor. B	<b>0,96</b>	0,33	0,63	<b>0,11</b>	0,33	0,29	0,77	1,00		
Hon.	0,87	0,57	0,73	0,42	0,59	0,54	0,84	0,90	1,00	
BMW 316	0,83	0,46	0,66	0,17	0,38	0,43	0,84	0,83	0,76	1,00

Com base nos dados obtidos da tabela verifica-se que o valor mais elevado corresponde ao valor de correlação entre Renault e Opel Corsa B. Este valor pode dever-se ao facto de as empresas responsáveis pelo revestimento dos automóveis utilizarem constituintes e composições de tinta semelhantes.

Como anteriormente referido, os perfis espectrais das amostras puras de Citroën C3 e Citroën Saxo apresentam semelhanças, e tal é confirmado no valor de correlação entre ambas (0,94). Este valor deve-se ao facto de ambas as amostras serem da mesma marca e conterem a mesma cor (azul escuro), sugerindo que no fabrico das tintas foram utilizados os mesmos constituintes e em quantidades muito semelhantes.

Relativamente à outra amostra azul escura, de Opel Corsa B, esta possui um valor de correlação inferior com as amostras de Citroën (cerca de 0,33 com ambas), uma vez que as amostras pertencem a marcas distintas, deste modo é de esperar que sejam utilizadas diferentes composições.

Ao comparar os valores de correlação entre amostras da mesma marca, verifica-se que a marca Toyota possui um valor de correlação inferior à correlação entre a marca Citroën (cerca de 0,58 entre Toyota), uma vez que na primeira marca enumerada, as cores são

distintas (cinza e branco) e para tal foram utilizados diferentes compostos no fabrico da tinta, como pigmentos.

As amostras dos automóveis de cor cinza (Toyota, Honda e BMW 316) possuem valores de correlação distintos (0,43, 0,54 e 0,76). Contudo, observa-se que os valores de correlação obtidos com Toyota são inferiores, quando comparado com o valor obtido entre Honda e BMW 316. Estas diferenças entre valores de correlação podem dever-se ao facto de a amostra Toyota usar uma maior quantidade de componentes diferentes, quando comparado com as outras duas amostras.

Após a análise química dos espectros das amostras puras, procedeu-se à análise das diferentes misturas realizadas com estas.

Na Figura 3.2 apresentam-se os onze espectros de FTIR-ATR obtidos na mistura entre os pares de tinta, Renault e Citroën C3, num intervalo de varredura entre 2000 e 450 $\text{cm}^{-1}$ . Este conjunto de espectros (tal como os restantes conjuntos dispostos no Anexo 1) mostra diferenças entre os espectros das amostras puras e essas propagam-se ao longo das diferentes misturas realizadas. Através da análise da mesma figura, também se observa que, à medida que se varia a proporção de tintas individuais, os espectros tornam-se mais semelhantes com o espectro da amostra pura que estiver mais próximo dessas misturas, mostrando igualmente características de ambas as tintas utilizadas.

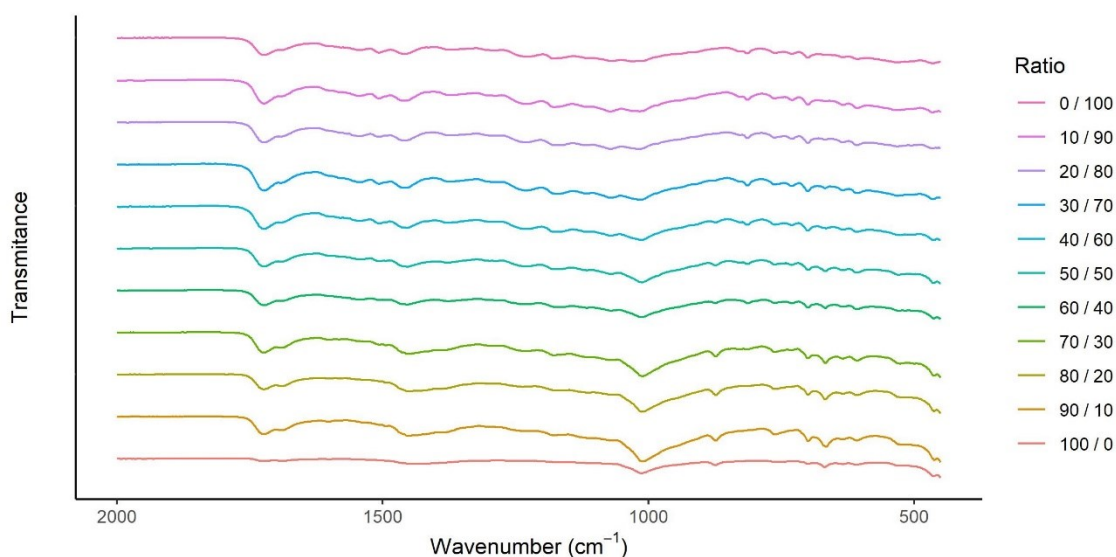


Figura 3.2 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Citroën C3. Os espectros superior e inferior representam as amostras puras e, os espectros que se encontram no meio representam as misturas

A Tabela 3.12 mostra os valores de correlação (semelhança) obtidos entre os diferentes rácios realizados com as amostras puras (nomeadamente, amostras de referência).

Resumidamente, a primeira coluna representa as proporções utilizadas de cada tinta automóvel, enquanto as duas colunas seguintes representam a comparação, através do estimador de semelhança – correlação de Pearson –, entre os espectros dos diferentes rácios e os das amostras puras.

Tabela 3.12 - Valores de correlação entre Renault e Citroën C3

Rácio	Renault	Citroën C3
<b>100:0</b>	1,00	0,31
<b>90:10</b>	0,92	0,54
<b>80:20</b>	0,93	0,54
<b>70:30</b>	0,89	0,65
<b>60:40</b>	0,74	0,83
<b>50:50</b>	0,76	0,83
<b>40:60</b>	0,55	0,95
<b>30:70</b>	0,43	0,98
<b>20:80</b>	0,36	0,98
<b>10:90</b>	0,36	0,99
<b>0:100</b>	0,31	1,00

A tabela anterior revela que os valores da correlação com Renault puro tendem a diminuir, uma vez que a concentração desta fora reduzindo ao longo da realização da mistura. Relativamente aos valores de correlação obtidos com Citroën C3 puro, estes tendem a aumentar, uma vez que fora acrescentada maior quantidade de amostra aos longo dos rácios.

Também é possível observar que mesmo para pequenas quantidades de amostra de tinta presentes numa mistura, como por exemplo, apenas 10% de amostra de Renault, verifica-se que existe uma correlação de 36% com a amostra pura de Renault. Uma vez que a espectroscopia de FTIR obedece à Lei de Lambert-Beer, as absorvâncias são aditivas, deste modo, a subtração do espectro da amostra pura em maior quantidade (seguindo o exemplo acima, corresponde ao Citroën C3) ao da mistura permite isolar o espectro da segunda tinta, esta última em menor quantidade (correspondendo neste caso, ao Renault).

A figura seguinte mostra, a título de exemplo, o gráfico obtido a partir da Tabela 3.12 que contém os valores de correlação obtidos através da análise da mesma mistura.



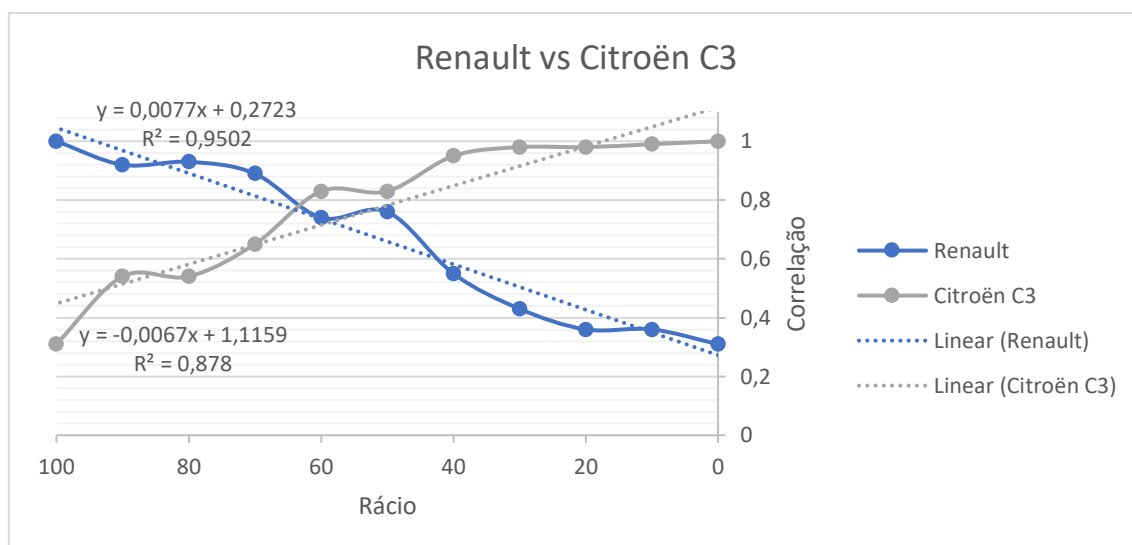


Figura 3.3 - Gráfico representativo dos valores de correlação da mistura entre Renault e Citroën C3, onde a linha azul corresponde às correlações com Renault puro e a linha cinza corresponde às correlações com Citroën C3

Embora a reta representativa dos valores de correlação com Citroën C3 apresente um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) considerado baixo, consegue-se perceber as tendências anteriormente referidas, onde os valores de correlação da primeira tinta tendem a diminuir (neste caso, Renault) e os da segunda tinta introduzida nos diferentes rácios tendem a aumentar (Citroën C3) ao longo da mistura analisada.

Nas tabelas que se encontram no Anexo 2 estão presentes alguns valores desviantes, uma vez que não houve uma total diminuição e/ou aumento dos valores de correlação como esperado inicialmente. Estes valores podem ter sido originados a partir de um erro durante a pesagem das amostras bem como a um erro instrumental na análise por FTIR-ATR (que poderá ter ocorrido na correção do *background* bem como na introdução da amostra no aparelho).

Após a análise dos espectros obtidos com as diferentes misturas, inseriram-se os dados no modelo preditivo desenvolvido com o *software KNIME*, de modo a que fosse feita uma avaliação da capacidade identificativa do modelo. Nesta etapa, os diferentes rácios realizados tornaram-se replicados de misturas, ou seja, as percentagens de cada tinta tornaram-se insignificantes e, realizou-se o cálculo dos percentis 10, 25, 50, 75 e 90, bem como da média, de modo a testar o modelo.

O modelo foi testado com duas bases de dados. A primeira base de dados, designada de “treino”, abrangia todos os valores dos replicados obtidos a partir dos respetivos espectros

(número de onda e valor de absorvância) enquanto a segunda, designada de “teste”, continha os dados obtidos dos percentis e da média de todos os replicados (para cada mistura de tinta) anteriormente calculados.

Os resultados do *software* KNIME estão presentes nas figuras seguintes, onde se consegue observar a exatidão que este modelo bem como o erro associado.

Correct classified: 4	Wrong classified: 6
Accuracy: 40 %	Error: 60 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,333	

Figura 3.4 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das amostras de referência puras

Como se pode observar na Figura 3.4, este modelo para as amostras de referência puras tem uma exatidão de 40% e um erro de 60%. Estes resultados são aceitáveis, apesar do baixo valor de exatidão, pois a percentagem teórica é de 10% ( $P(\text{carro correto}) = \frac{1}{10} = 0,1$ ), sendo que o modelo desenvolvido supera em larga escala esse valor teórico (40%).

Correct classified: 43	Wrong classified: 2
Accuracy: 95,556 %	Error: 4,444 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,95	

Figura 3.5 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Renault

Correct classified: 43	Wrong classified: 2
Accuracy: 95,556 %	Error: 4,444 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,95	

Figura 3.6 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Citroën C3

Correct classified: 39	Wrong classified: 6
Accuracy: 86,667 %	Error: 13,333 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,851	

Figura 3.7 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Peugeot

Correct classified: 43	Wrong classified: 2
Accuracy: 95,556 %	Error: 4,444 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,95	

Figura 3.8 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Seat Ibiza

Correct classified: 41	Wrong classified: 4
Accuracy: 91,111 %	Error: 8,889 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,9	

Figura 3.9 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Citroën Saxo

Correct classified: 42	Wrong classified: 3
Accuracy: 93,333 %	Error: 6,667 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,925	

Figura 3.10 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Toyota

Correct classified: 39	Wrong classified: 6
Accuracy: 86,667 %	Error: 13,333 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,85	

Figura 3.11 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Toyota Hiace

Correct classified: 38	Wrong classified: 7
Accuracy: 84,444 %	Error: 15,556 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,825	

Figura 3.12 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Opel Corsa B

Correct classified: 40	Wrong classified: 5
Accuracy: 88,889 %	Error: 11,111 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,875	

Figura 3.13 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com Honda

Correct classified: 44	Wrong classified: 1
Accuracy: 97,778 %	Error: 2,222 %
Cohen's kappa ( $\kappa$ ) 0,975	

Figura 3.14 - Resultados obtidos, a partir do modelo preditivo desenvolvido, das misturas com BMW 316

Os valores apresentados nas figuras acima indicam que, a partir do modelo preditivo desenvolvido, é possível obter-se com exatidões entre 84,44% e 97,78% o veículo em questão através das misturas recolhidas.

Com base nos resultados expostos pelas figuras anteriores, é possível verificar que o erro associado a este modelo preditivo é baixo (entre, 2,2% e 15,56%). Deste modo, é possível verificar que este modelo possui uma boa capacidade identificativa. O desenvolvimento

deste modelo posteriormente poderá tornar-se útil para este tipo de amostras (misturas de tintas automóveis), onde o intuito da análise seja encontrar a marca do automóvel que embateu e fugiu do local do acidente, por exemplo.

### **3.2 Amostras de Casos Reais**

Relativamente às amostras de casos reais, foram estudadas cerca de dezasseis amostras (duas amostras puras, uma de cada veículo envolvido no acidente de viação e, duas amostras de transferência de tinta, uma de cada veículo envolvido). Estas foram analisadas sob as mesmas condições de FTIR-ATR aplicadas durante o estudo das amostras de referência.

Como não foi possível a obtenção de amostras de casos reais coincidentes com as amostras de referência (mesma marca e modelo), a análise destas amostras foi apenas realizada com base na análise química dos espectros obtidos bem como na análise dos valores de correlação. Deste modo, não foi possível a interligação entre os trabalhos realizados.

A análise das amostras reais recolhidas foi realizada separando as mesmas pelos respetivos casos.

#### **3.2.1 Caso 1**

A figura seguinte mostra as carroçarias dos veículos do Caso 1 com transferência de tinta.

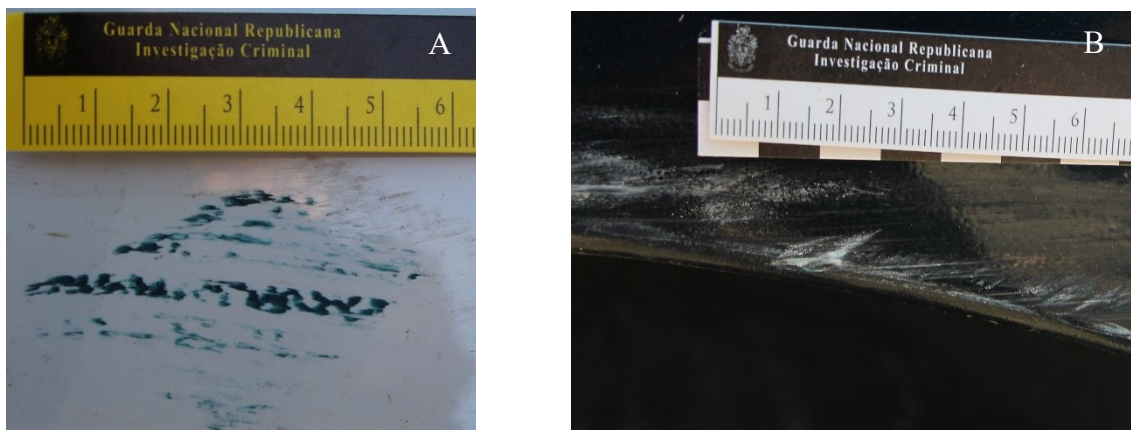


Figura 3.15 - Amostras retiradas das carroçarias dos veículos A) Volkswagen Transporter e B) Ford Galaxy

A Figura 3.16 mostra os espectros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 1 (Volkswagen Transporter branco e Ford Galaxy verde), com um intervalo de varredura entre 2000-450 $\text{cm}^{-1}$ .

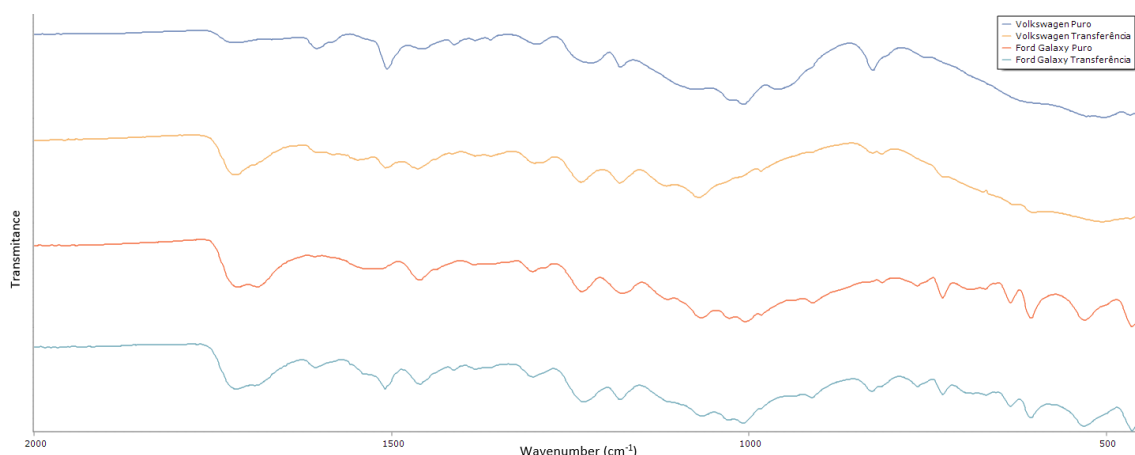


Figura 3.16 - Espectros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 1 (com um intervalo de varredura entre 2000 e 450 $\text{cm}^{-1}$ ). Os dois primeiros espectros representam as amostras retiradas do veículo Volkswagen Transporter branco (puro e transferência, respetivamente) enquanto, os dois últimos são representativos das amostras retiradas do veículo Ford Galaxy verde (puro e transferência, respetivamente)

Através da análise da figura acima observa-se que os espectros das amostras obtidas de transferência de tinta, possuem picos característicos de ambos os espectros das amostras puras, como o pico no número de onda 1500 $\text{cm}^{-1}$  (aproximadamente) presente no espectro da amostra pura retirada do veículo Volkswagen Transporter bem como no espectro da amostra de transferência retirada do outro veículo envolvido, Ford Galaxy. Assim, verifica-se que é possível a distinção de ambas as amostras puras a partir de um espectro onde haja mistura de tinta.

As tabelas seguintes (3.13 a 3.16) apresentam a análise química dos picos das diferentes amostras recolhidas do Caso 1 (amostras de Volkswagen Transporter branco puro e de transferência e amostras de Ford Galaxy verde puro e de transferência, respetivamente).

Tabela 3.13 - Picos encontrados no espectro da amostra de Volkswagen Transporter branco puro do Caso 1

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1720	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1604,58	Vibrações do anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1506,02	Vibrações do anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1455,88	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos e Acrílicos
	Extensão de C–O	Dolomite
1412	---	Carbonato
1383	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos e Acrílicos
1361,5	Deformação angular de metino	Aminas e Alquídicos
1297	Não identificado	
1222,7	Vibrações de Ar–O–R	<i>Epóxi</i>
1179,33	Extensão simétrica de –N=C=O	Poliuretanos
	Extensão de C–O–C	Acrílicos
1075	Extensão de C–O	Alquídicos
1026	---	Caulino
1007,88	Extensão de SiO <sub>2</sub>	Talco
959,06	---	Sulfato
826,58	Vibração do anel benzeno substituído em <i>para</i>	<i>Epóxi</i>

Tabela 3.14 - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Volkswagen Transporter branco no Caso 1

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1716,92	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1599	Vibrações do anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1580,5	Não identificado	
1547	Combinação da deformação angular N–H na extensão em –NH <sub>2</sub> , –CONH <sub>2</sub> e C–N	Aminas
1507,98	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1463,60	Combinação da deformação angular assimétrico de CH <sub>3</sub> com uma deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretanos
1382	Deformação angular da ligação CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1361,05	Deformação angular de metino	Aminas e Alquídicos
1300	Não identificado	
1234,59	Vibrações de Ar–O–R	<i>Epóxi</i>
1180,04	Extensão de C–O–C	Acrílicos
1115	Extensão de C–O	Aminas e Alquídicos
1070,34	Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas e Alquídicos
983	---	Sulfato

Tabela 3.15 - Picos encontrados no espectro da amostra de Ford Galaxy verde puro do Caso 1

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1724	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1686	---	Sulfato
1523,5	Combinação da deformação angular N-H na extensão em -NH <sub>2</sub> , -CONH <sub>2</sub> e C-N	Aminas
1460	Combinação da deformação angular assimétrico de CH <sub>3</sub> com uma deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretanas e Acrílicos
1384,5	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1362,5	Deformação angular de metino	Aminas e Alquídicos
1302	Não identificado	
1287	---	Nitrocelulose
1233	Vibrações de Ar-O-R	Epóxi
1177,5	Extensão simétrica de -N=C=O	Poliuretanas
1114	Extensão de C-O	Aminas e Alquídicos
1066,9	Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas e Alquídicos
1027,48	---	Caulino
1004,61	Extensão de Si-O	Talco
982,94	---	Sulfato
910,72	Deformação angular de OH	Caulino
814	Vibração do anel de triazeno	Aminas
765	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	Poliuretanas
728,90	Deformação angular de C-O	Dolomite
691	Deformação angular de C=C-H	Alquídicos, Poliuretanas e Acrílicos
669,5	Deformação angular de OH	Talco
634,04	---	Sulfato
605,31	Não identificado	



Tabela 3.16 - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Ford Galaxy verde no Caso 1

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1719	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1691	Extensão de C=O	Poliuretanos
1606	Vibração de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1508	Vibração de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1460	Combinação da deformação angular assimétrico de CH <sub>3</sub> com uma deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretanos e Acrílicos
1413	---	Carbonatos
1383	Deformação angular de CH	Poliuretanos
1302	Não identificado	
1230,97	Vibrações de Ar-O-R	<i>Epóxi</i>
1180,36	Extensão simétrica de -N=C=O	Poliuretanos
1065,92	Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas e Alquídicos
1028,5	---	Caulino
1008,5	Extensão de Si-O	Talco
912	Deformação angular de OH	Caulino
827,81	Vibração do anel benzeno substituído em <i>para</i>	<i>Epóxi</i>
815	Vibração do anel de triazeno	Aminas
764	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	Poliuretanos
728,74	Deformação angular de C-O	Dolomite
669	Deformação angular de OH	Talco

Com base na análise química destas amostras foi possível verificar a existência de picos de ambas as amostras puras nos espectros com transferência de tinta, como o pico encontrado na amostra pura de Ford Galaxy a 1523cm<sup>-1</sup> que na amostra de transferência obtida do Volkswagen Transporter se encontra a 1547cm<sup>-1</sup>.

Após a análise química dos diferentes espectros obtidos, foram calculados os valores de correlação. Estes valores foram calculados através da comparação das diferentes amostras adquiridas com as amostras puras de ambos os veículos acidentados e estão presentes na tabela seguinte.

Tabela 3.17 - Valores de correlação obtidos a partir da análise por FTIR-ATR das amostras do Caso 1

Amostras	Volkswagen Transporter Puro	Ford Galaxy Puro
Volkswagen Transporter Puro	1,00	0,50
Volkswagen Transporter Transferência	0,65	0,71
Ford Galaxy Puro	0,50	1,00
Ford Galaxy Transferência	0,59	0,92

Com base na Tabela 3.17 observa-se que as amostras puras dos veículos têm uma similaridade de cerca de 50%. Contudo, se se observar os valores das amostras correspondentes a transferências de tinta com as amostras puras, é possível distinguir as amostras na mistura.

### 3.2.2 Caso 2

Na Figura 3.17 observa-se as carroçarias dos veículos envolvidos no Caso 2 com transferência de tinta.

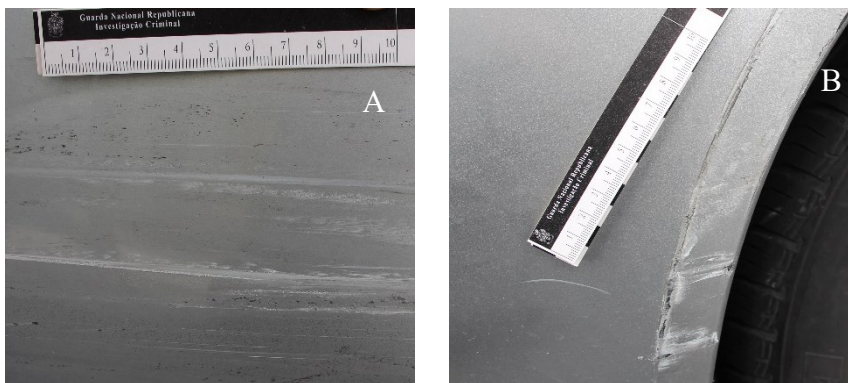


Figura 3.17 - Amostras retiradas das carroçarias dos veículos A) Toyota Avensis e B) Fiat Punto

Na Figura 3.18 é possível visualizar os espectros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 1, com um intervalo de varredura entre  $2000\text{-}450\text{cm}^{-1}$ .

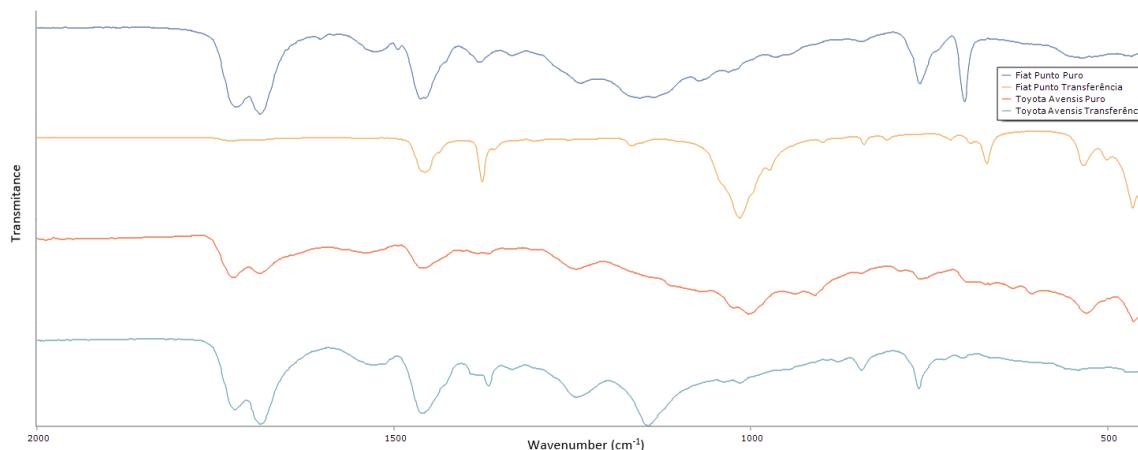


Figura 3.18 - Espectros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 2 (com um intervalo de varredura entre  $2000$  e  $450\text{cm}^{-1}$ ). Os dois primeiros espectros representam as amostras retiradas do veículo Fiat Punto (puro e transferência, respectivamente) enquanto, os dois últimos são representativos das amostras retiradas do veículo Toyota Avensis (puro e transferência, respectivamente)

Tal como no primeiro caso, é possível observar que os espectros obtidos a partir das amostras de transferência (de ambos os veículos acidentados) contêm picos de ambas as amostras puras.

Tabela 3.18 - Picos encontrados no espectro da amostra de Fiat Punto cinza puro do Caso 2

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1721,65	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1687,43	Extensão de C=O	Poliuretanos
1602	Extensão de C=C	Poliestireno
1524	Deformação angular de NH e extensão de CN	Poliuretanos
1494	Extensão de C=C-H	Poliestireno
1461	Combinação da deformação angular de CH <sub>3</sub> e da deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretanos e Acrílicos
1455	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos e Acrílicos
	Extensão de C-O	Caulino
1379,34	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1334	Não identificado	
1238,06	Vibrações de Ar-O-R	Epóxi
1155,24	Extensão de C-O-C	Acrílicos
1136	Extensão de C-O-C	Acrílicos
1072,39	Extensão de C-O-C	Acrílicos
1031	---	Caulino
965	---	Talco
844,5	Deformação angular de butil	Acrílicos
	Extensão simétrica de N-O	Nitrocelulose
763,13	Deformação angular de benzeno com uma ligação CH	Poliuretanos
700,52	Deformação angular de C=C-H	Poliuretanos, Acrílicos e Poliestireno

Tabela 3.19 - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Fiat Punto cinza do Caso 2

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1731	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1456,15	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos e Acrílicos
1376,18	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos e Dolomite
1304	Não identificado	
1256	Extensão de C–O–C	Alquídicos e Acrílicos
1167	Extensão simétrica de C–O	Acrílicos
1015,41	Extensão de Si–O	Talco
973,52	---	Sulfato
899	---	Carbonato
841	Deformação angular de butil	Acrílicos
809	---	Carbonato
720	---	Dolomite
692	Deformação angular de C=C–H	Alquídicos e Acrílicos
669	Deformação angular de OH	Talco

Tabela 3.20 - Picos encontrados no espectro da amostra de Toyota Avensis cinza puro do Caso 2

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1724,52	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1686,17	Extensão de C=O	Poliuretanos
1536,5	Deformação angular de NH e extensão de CN	Poliuretanos
1460,49	Combinação da deformação angular de CH <sub>3</sub> da deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretano
1382,5	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1367	Deformação angular de metino	Aminas e Alquídicos
1243,98	Extensão de C–O–C	Acrílicos
1023,5	Extensão de Si–O	Talco
1002,60	---	Vidro
938,5	Não identificado	
910,42	Deformação angular de OH	Caulino
845,5	Deformação angular de butil	Acrílicos
791	---	Carbonato
762,97	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	Poliuretanos
671	Deformação angular de OH	Talco
665	Deformação angular de OH	Talco
632	---	Sulfato

Tabela 3.21 - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Toyota Avensis cinza do Caso 2

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1722,52	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1687,58	Extensão de C=O	Poliuretanos
1531,52	Deformação angular de NH e extensão de CN	Poliuretanos
1460,18	Combinação da deformação angular de CH <sub>3</sub> da deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretano
1367,02	Deformação angular de metino	Aminas e Alquídicos
1334	Não identificado	
1244	Extensão de C–O–C	Acrílicos
1143,93	Extensão de C–O	Acrílicos
1037	---	Dolomite
1015	Extensão de Si–O	Talco
877	Deformação angular de C–O	Dolomite
844,56	Extensão simétrica de N–O	Nitrocelulose
764,65	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	Poliuretanos
730	Deformação angular de C–O	Dolomite
703	Deformação angular de C=C–H	Sulfato

Através da análise dos diferentes picos encontrados nos diversos espectros, foi possível verificar a existência de pontos característicos de ambas as tintas puras nos espectros das amostras que continham transferência de tinta.

A tabela seguinte mostra os valores de correlação calculados para as quatro amostras que compõem o Caso 2.

Tabela 3.22 - Valores de correlação obtidos a partir da análise por FTIR-ATR das amostras do Caso 2

Amostras	Fiat Punto Puro	Toyota Avensis Puro
<b>Fiat Punto Puro</b>	1,00	0,65
<b>Fiat Punto Transferência</b>	0,03	0,51
<b>Toyota Avensis Puro</b>	0,65	1,00
<b>Toyota Avensis Transferência</b>	0,91	0,63

Na Tabela 3.22 é possível verificar que a amostra de transferência obtida a partir do Fiat Punto tem um valor de correlação muito baixo com a amostra de Fiat Punto puro (cerca de 0,03), contudo o valor de correlação com a amostra de Toyota Avensis tem um valor maior (cerca de 0,51). Isto pode significar que a amostra de transferência de tinta retirada do veículo que embateu possuía uma maior concentração da tinta do veículo batido.

### 3.2.3 Caso 3

A Figura 3.19 apresenta as amostras retiradas das carroçarias dos veículos Opel Corsa e BMW 320D, respetivamente.

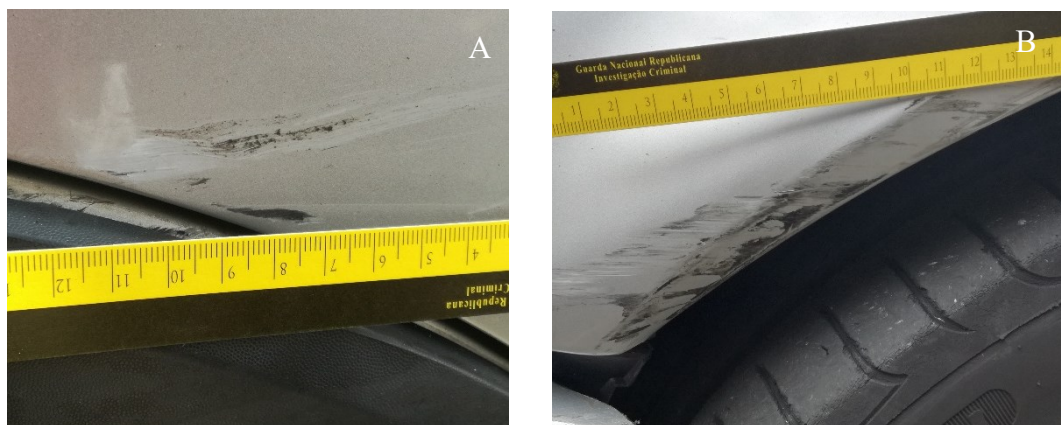


Figura 3.19 - Amostras retiradas das carroçarias dos veículos A) Opel Corsa e B) BMW 320D



A próxima figura representa os espectros obtidos a partir das amostras de tinta obtidas do terceiro acidente de viação.

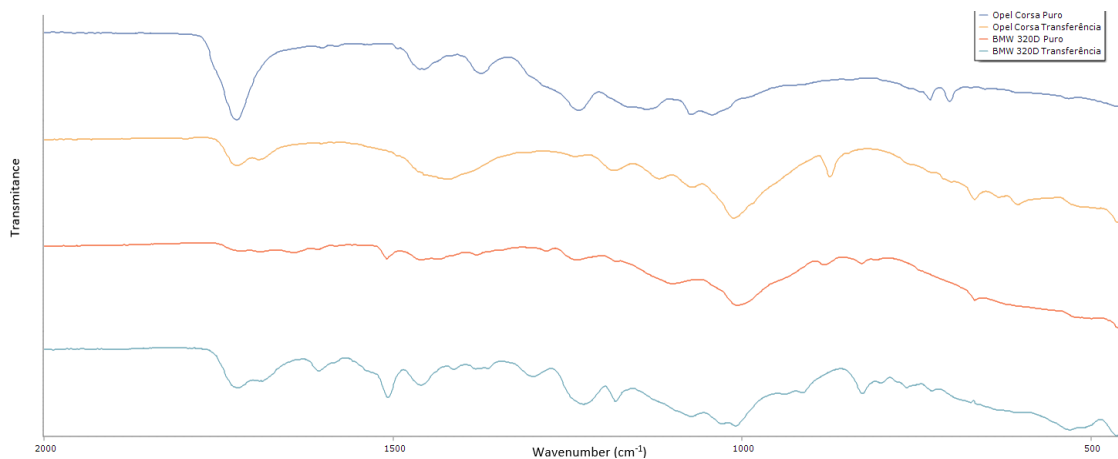


Figura 3.20 - Espectros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 3 (com um intervalo de varredura entre 2000 e 450cm<sup>-1</sup>). Os dois primeiros espectros representam as amostras retiradas do veículo Opel Corsa (puro e transferência, respetivamente) enquanto, os dois últimos são representativos das amostras retiradas do veículo BMW 320D (puro e transferência, respetivamente)

Nesta figura, é possível visualizar que os dois espectros obtidos das transferências de tinta possuem picos de ambos os espectros de amostras puras, como por exemplo, no pico a rondar os 1000cm<sup>-1</sup>, o pico presente no segundo espectro pertence ao espectro da amostra pura de BMW 320D (terceiro espectro).

Tabela 3.23 - Picos encontrados no espectro da amostra de Opel Corsa cinza puro do Caso 3

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1723,90	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1601	Vibrações do anel benzeno	Epóxi
1582	Não identificado	
1455,84	Combinação da deformação angular de CH <sub>3</sub> e da deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretanos
1373,15	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos e Poliuretanos
1233,91	Vibrações de Ar–O–R	Epóxi
1136,02	Extensão de C–O	Acrílicos
1072,41	Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas e Alquídicos
1042,38	---	Dolomite
730,91	Deformação angular de C–O	Dolomite
702,42	Deformação angular de C=C–H	Alquídicos, Acrílicos, Poliuretanos e Poliestireno

Tabela 3.24 - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Opel Corsa cinza do Caso 3

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1722,96	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1693	Extensão de C=O	Poliuretano
1422,91	---	Carbonato
1233,91	Vibrações de Ar–O–R	Epóxi
1183,23	Extensão simétrica de –N=C=O	Poliuretanos
1118,54	Extensão simétrica de C–O	Aminas e Alquídicos
1071,12	Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas e Alquídicos
873,56	---	Carbonato
666,55	Deformação angular de OH	Talco
631,5	---	Sulfatos
604,5	Não identificado	

Tabela 3.25 - Picos encontrados no espectro da amostra de BMW 320D cinza puro do Caso 3

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1720,5	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1690	Extensão de C=O	Poliuretanos
1642,03	Extensão assimétrica de NO <sub>2</sub>	Nitrocelulose
1607,5	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1508,27	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1458,91	Combinação da deformação angular de CH <sub>3</sub> da deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretano
1436	Extensão de C–O	Dolomite
1380	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1280	Extensão simétrica de NO <sub>2</sub>	Nitrocelulose
1235,85	Vibrações de Ar–O–R	<i>Epóxi</i>
1181	Extensão simétrica de –N=C=O	Poliuretanos
1099,77	---	Sulfato
1006,92	Extensão de Si–O	Talco
882,15	---	Carbonato
828,18	Vibração do anel benzeno substituído em <i>para</i>	<i>Epóxi</i>
806,5	---	Carbonato
666,69	Deformação angular de OH	Talco

Tabela 3.26 - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de BMW 320D cinza do Caso 3

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1720,28	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1687	Extensão de C=O	Poliuretanos
1606	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1507,01	Vibrações de anel benzeno	<i>Epóxi</i>
1460	Combinação da deformação angular de CH <sub>3</sub> da deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>	Poliuretanos
1413	---	Carbonatos
1381	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1364	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos e Poliuretanos
1299	Não identificado	
1226,83	Vibrações de Ar-O-R	<i>Epóxi</i>
1072,95	Extensão de (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Aminas e Alquídicos
1028	---	Caulino
1009,25	Extensão de Si-O	Talco
939,5	Não identificado	
913	Deformação angular de OH	Caulino
827,12	Vibração do anel benzeno substituído em <i>para</i>	<i>Epóxi</i>
801	---	Carbonato
764	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	Poliuretano
727,5	Deformação angular de C-O	Carbonato

A Tabela 3.27 apresenta os valores de correlação obtidos com as amostras que constitui o Caso 3.

Tabela 3.27 - Valores de correlação obtidos a partir da análise por FTIR-ATR das amostras do Caso 3

Amostras	Opel Corsa Puro	BMW 320D Puro
<b>Opel Corsa Puro</b>	1,00	0,11
<b>Opel Corsa Transferência</b>	0,30	0,82
<b>BMW 320D Puro</b>	0,11	1,00
<b>BMW 320D Transferência</b>	0,55	0,59

Na tabela acima é possível verificar que as amostras puras têm um valor de correlação muito baixo (cerca de 0,11). Também é possível observar que na amostra de transferência retirada do veículo BMW 320D tem um valor de correlação semelhante a ambas as tintas puras.

### 3.2.4 Caso 4

Na figura abaixo é possível visualizar as amostras de transferência de tinta retiradas dos veículos envolvidos no Caso 4.

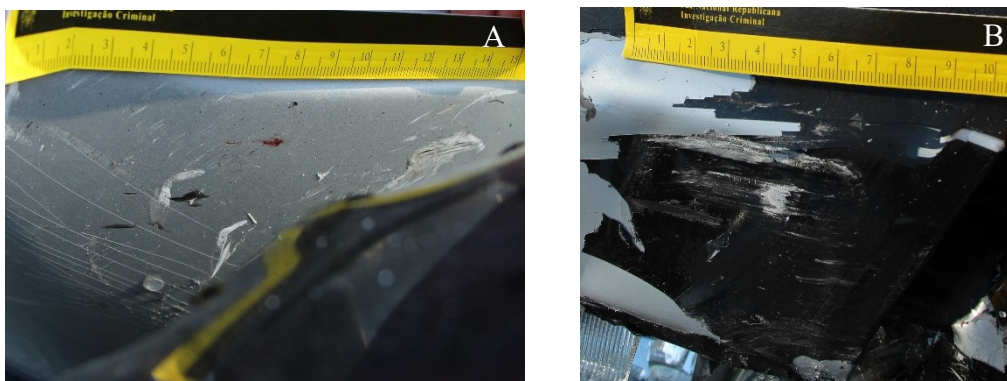


Figura 3.21 - Amostras retiradas das carroçarias dos veículos A) Skoda Fabia e B) Honda CRX

A Figura 3.22 mostra os espectros obtidos das amostras conseguidas no local do acidente entre estes veículos.

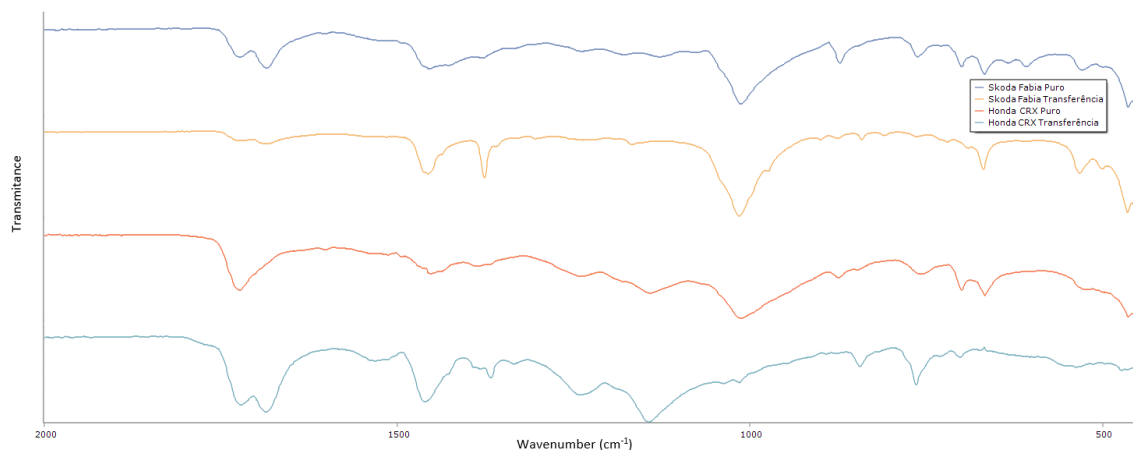


Figura 3.22 - Espectros de FTIR-ATR das amostras adquiridas do Caso 4 (com um intervalo de varredura entre 2000 e 450cm<sup>-1</sup>). Os dois primeiros espectros representam as amostras retiradas do veículo Opel Corsa (puro e transferência, respetivamente) enquanto, os dois últimos são representativos das amostras retiradas do veículo BMW 320D (puro e transferência, respetivamente)

Através do conjunto de espectros representados na figura acima é possível observar que existem picos de ambas as amostras puras presentes, como o pico apresentado perto do número de onda 1000cm<sup>-1</sup>, que está visível nos três primeiros espectros.

Tabela 3.28 - Picos encontrados no espectro da amostra de Skoda Fabia cinza puro do Caso 4

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1723	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1684,11	Extensão de C=O	Poliuretanos
1455,47	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos
	Extensão de C–O	Dolomite
1378	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1335	Não identificado	
1238	Extensão assimétrica de C–O	Acrílicos
1179	Extensão simétrica de –N=C=O	Poliuretanos
1075	Extensão de C–O–C	Alquídicos
1012,49	Extensão de Si–O	Talco
872,28	---	Carbonato
762	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	Poliuretanos
699,89	Deformação angular de C=C–H	Poliuretanos
667,76	Deformação angular de OH	Talco
633,69	---	Sulfatos
608,31	Não identificado	

Tabela 3.29 - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Skoda Fabia cinza do Caso 4

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1722	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1687	Extensão de C=O	Poliuretanos
1456,04	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos
	Extensão de C–O	Dolomite
1376,24	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1304	Não identificado	
1167	Extensão simétrica de –N=C=O	Poliuretanos
1014,89	Extensão de Si–O	Talco
900	---	Carbonato
876	Deformação angular de C–O	Dolomite
841	Extensão simétrica de N–O	Nitrocelulose
809	---	Carbonato
763	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	Poliuretanos
720	Deformação angular de C–O	Dolomite
691	Deformação angular de C=C–H	Poliuretanos e Poliestireno
669,10	Deformação angular de OH	Talco



Tabela 3.30 - Picos encontrados no espectro da amostra de Honda CRX preto puro do Caso 4

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1723,11	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1602	Vibrações do anel benzeno	Epóxi
1452,08	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos
1386	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1238,5	Extensão assimétrica de C–O	Acrílicos
1140	Extensão simétrica de C–O–C	Acrílicos
1012,53	Extensão de Si–O	Talco
874,33	---	Carbonato
757,61	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	Poliuretanos
699,58	Deformação angular de C=C–H	Poliuretanos
667,76	Deformação angular de OH	Talco

Tabela 3.31 - Picos encontrados no espectro da amostra de transferência retirada de Honda CRX preto do Caso 4

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Tipo de Vibração	Componente
1721,66	Extensão de =CH	Aminas
	Extensão de C=O	Alquídicos, Poliuretanos e Acrílicos
1685,04	Extensão de C=O	Poliuretanos
1460,63	Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono	Alquídicos e Acrílicos
1367,06	Deformação angular de CH <sub>3</sub>	Alquídicos
1334	Não identificado	
1239,29	Extensão assimétrica de C–O	Acrílicos
1143,27	Extensão simétrica de C–O–C	Acrílicos
1037,5 e 1015	Extensão de Si–O	Talco
844	Extensão de N–O	Nitrocelulose
764,41	Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH	Poliuretanos
702	Deformação angular de C=C–H	Poliuretanos

Através da análise dos picos, foi possível verificar a existência de picos de ambas as amostras puras recolhidas nas amostras obtidas de transferências de tinta, podendo deste modo concluir-se que houve transferência de tinta neste acidente de viação.

Tabela 3.32 - Valores de correlação obtidos a partir da análise por FTIR-ATR das amostras do Caso 4

Amostras	Skoda Fabia Puro	Honda CRX Puro
<b>Skoda Fabia Puro</b>	1,00	0,85
<b>Skoda Fabia Transferência</b>	0,86	0,71
<b>Honda CRX Puro</b>	0,85	1,00
<b>Honda CRX Transferência</b>	0,38	0,53

Através da tabela acima observa-se que as amostras puras possuem um valor de correlação de 0,85 (valor considerado alto). Contudo, com base nos valores obtidos com as amostras de transferência verifica-se que é possível distinguir as amostras.

Como anteriormente referido, este tipo de espectroscopia obedece à Lei de Lambert-Beer, e para tal, se durante uma perícia se obtiver uma amostra de transferência, por exemplo, do veículo Ford Galaxy (pertencente ao Caso 1), é possível subtrair o espectro da amostra pura deste veículo ao espectro obtido da transferência. Deste modo, isola-se a tinta que está em menor quantidade na mesma mistura (seguindo o mesmo exemplo, a tinta do Volkswagen Transporter), tornando deste modo possível a identificação da tinta de ambos os veículos.

### 3.3 Comparação dos resultados do estudo com outros já publicados

Outros estudos já publicados apresentam resultados positivos na tentativa de identificação e caracterização de tintas automóveis através de FTIR-ATR. Contudo, os autores utilizam a técnica de embutir os fragmentos e posteriormente o corte transversal para facilitar a análise individual das camadas, através do campo de visão utilizado no FTIR (Chen et al., 2015; Malek, Nakazawa, Kang, Tsuji, & Ro, 2019; Rojas-Rojas et al., 2017; Stone et al., 2013; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006; Zięba-Palus et al., 2011).

Muitos destes estudos apresentam a técnica de FTIR-ATR juntamente com outras técnicas, como Raman, Py-GC/MS, MSP, entre outras. Na análise de amostras de tintas automóveis, as técnicas anteriormente referidas tornam-se complementares, uma vez que permitem analisar diferentes componentes bem como, em certas técnicas, confirmar a

presença dos mesmos (Rojas-Rojas et al., 2017). As conclusões revelaram que a utilização de FTIR-ATR bem como a combinação desta com outras técnicas, é uma boa e rápida ferramenta na caracterização das tintas, uma vez que providencia informação sobre a composição química das tintas.

Vários autores concentraram os seus estudos em apenas uma camada de tinta, principalmente, na camada de verniz (Maric et al., 2012; Stone et al., 2013), fazendo com que seja possível o desenvolvimento de metodologias para a análise de camadas individuais, particularmente para esta camada.

Ao contrário dos trabalhos acima referidos, em que se analisaram as amostras por camadas, neste trabalho analisaram-se as tintas automóveis como um todo – não havendo qualquer distinção das camadas – não sendo necessária assim qualquer técnica para a preparação de amostra, como embutimento e corte longitudinal. Apenas foi imprescindível proceder à raspagem de todas as camadas de tinta a partir das chapas de veículos adquiridas, bem como à trituração da amostra de modo a produzir um pó homogéneo para ser analisado no FTIR-ATR.



## 4 Conclusão

A análise das tintas automóveis tinha como objetivos a avaliação do potencial discriminatório do FTIR-ATR com amostras de tinta trituradas como um todo (sem qualquer individualização de camadas) e o desenvolvimento de uma metodologia para análise de amostras de tinta automóvel resultantes de transferência em acidentes de viação, de modo a identificar os veículos envolvidos em acidentes de viação, onde haja colisão e fuga.

Os espectros obtidos por FTIR-ATR com as amostras de referência mostraram diferenças consideráveis entre as amostras puras que se propagam através dos espectros dos diferentes rácios, havendo espectros de misturas que possuíam picos característicos de ambas as amostras puras.

Com base nos resultados obtidos com o modelo preditivo desenvolvido no *software KNIME Analytics Platform*, verificaram-se bons resultados com as amostras puras, uma vez que se conseguiu melhorar a exatidão de 10% para 40% e, em relação às diferentes misturas realizadas, observaram-se resultados promissores, uma vez que se obtiveram exatidões entre 84,44% e 97,78%. Deste modo, é possível afirmar que o modelo preditivo desenvolvido revela uma boa capacidade identificativa.

Relativamente às amostras obtidas de casos reais, observaram-se diferenças entre os espectros das amostras puras com os espectros obtidos das amostras com transferência de tinta, nomeadamente, observaram-se picos característicos das tintas puras nestes espectros (dados estes que se puderam confirmar com os valores de correlação obtidos). Deste modo, confirma-se que ocorreu transferência de tinta entre os veículos envolvidos.

No decorrer do trabalho, confirmou-se que a técnica de FTIR-ATR é um método útil na identificação de tintas automóveis, sendo esta de fácil execução, pouco dispendiosa (o único reagente necessário foi etanol a 96% para efeitos de limpeza) e acima de tudo, que os resultados são obtidos muito rapidamente e de simples análise.

Como não se obtiveram amostras de casos reais com as mesmas informações (marca e modelo) que as amostras de referência, não foi possível relacionar os casos reais com as amostras de referência, não sendo possível submeter estas amostras ao modelo preditivo desenvolvido para as amostras de referência. Contudo, estas amostras foram analisadas

utilizando a mesma metodologia desenvolvida para o primeiro tipo de amostras, de modo a verificar se a mesma seria eficaz para casos de acidentes de viação.

Tendo em consideração os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se complementar o mesmo com a análise de mais amostras, quer de referência quer de casos reais, para que de futuro se possa desenvolver uma metodologia de análise de dados e, assim construir um modelo que auxilie as forças de segurança nestas perícias.

## 5 Referências

- Asfaw, A., Wibetoe, G., & Beauchemin, D. (2012). Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry for discrimination of automotive paint samples in forensic analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(11), 1928–1934. <https://doi.org/10.1039/c2ja30193h>
- Bell, S. (2006). The Chemistry of Color and Colorants. Em *Forensic Chemistry* (1st ed., pp. 460–508). New Jersey: Pearson Education.
- Bender, L. (2012). Automotive Paint. Em *Encyclopedia of Forensic Sciences: Second Edition* (2.<sup>a</sup> ed.). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00108-2>
- Berthold, M. (2019). *KNIME Analytics Platform v4.0.2*. Obtido de <https://www.knime.com/>
- Bradley, M. J., Mehlretter, A. H., & Wright, D. M. (2010). Review of Examination of Paint (2007 to 2010). Em *16th Interpol International Forensic Science Managers Symposium*. Lyon.
- Burns, D. T., & Doolan, K. P. (2005). A comparison of pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry and fourier transform infrared spectroscopy for the characterisation of automotive paint samples. *Analytica Chimica Acta*, 539, 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.048>
- Buzzini, P., & Stoecklein, W. (2005). Paints, varnishes, and lacquers. Em *Forensic Sciences* (2nd ed., pp. 453–464). Amsterdam: Elsevier Academic Press.
- Bysko, S., Krystek, J., & Bysko, S. (2018). Automotive Paint Shop 4.0. Em *Computers and Industrial Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2018.11.056>
- Caddy, B. (2001). *Forensic Examination of Glass and Paint* (1st ed.). <https://doi.org/10.1201/9780203483589>
- Chen, R., Lv, J., & Feng, J. (2015). Characterization of Paint by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Raman Microscopy, and Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. *Analytical Letters*, 48(9), 1502–1510. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.984190>

Colombini, A., & Kaifas, D. (2010). Characterization of some orange and yellow organic and fluorescent pigments by Raman Spectroscopy. *e-PreservationScience*, 7(January), 14–21.

De Gelder, J., Vandenabeele, P., Govaert, F., & Moens, L. (2005). Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36, 1059–1067. <https://doi.org/10.1002/jrs.1408>

Edmondstone, G., Hellman, J., Legate, K., Vardy, G. L., & Lindsay, E. (2004). An Assessment of the Evidential Value of Automotive Paint Comparisons. *Journal of the Canadian Society of Forensic Science*, 37(3), 147–153. <https://doi.org/10.1080/00085030.2004.10757572>

Ferreira, K. B., Oliveira, A. G. G., & Gomes, J. A. (2017). Raman spectroscopy of automotive paints: Forensic analysis of variability and spectral quality. *Spectroscopy Letters*, 50(2), 102–110. <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1288635>

Ferreira, K. B., Oliveira, A. G. G., Gonçalves, A. S., & Gomes, J. A. (2017). Evaluation of Hyperspectral Imaging Visible/Near Infrared Spectroscopy as a forensic tool for automotive paint distinction. *Forensic Chemistry*, 5, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2017.06.001>

Flynn, K., O’Leary, R., Lennard, C., Roux, C., & Reedy, B. J. (2005). Forensic Applications of Infrared Chemical Imaging: Multi-Layered Paint Chips. *Journal of Forensic Sciences*, 50(4), 1–10. <https://doi.org/10.1520/JFS2004502>

He, J., Lv, J., Ji, Y., Feng, J., & Liu, Y. (2013). Multiple characterizations of automotive coatings in forensic analysis. *Spectroscopy Letters*, 46(8), 555–560. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.764901>

Heudt, L., Lannoy, M., De Roy, G., & Köhler, L. (2013). Review of Examination of Paint (2010 to 2013). Em *17th Interpol International Forensic Science Managers Symposium*. Lyon.

Houck, M. M., Siegel, J. A., Houck, M. M., & Siegel, J. A. (2015). Paint Analysis. Em *Fundamentals of Forensic Science* (3rd ed., pp. 405–426). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800037-3.00016-9>



- Huang, L., & Beauchemin, D. (2017). Forensic analysis of automotive paint chips for the identification of the vehicle manufacturer, colour and year of production using electrothermal vaporization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(8), 1601–1607. <https://doi.org/10.1039/c7ja00196g>
- Joseph, V. K. (1995). Paint and Coating Testing Manual. Em *Astm* (15th ed.). <https://doi.org/10.1002/col.5080200415>
- Kassambara, A. (2019). *STHDA - Statistical Tools for High-throughput Data Analysis*. Obtido de <http://www.sthda.com/english/rsthda/correlation-matrix.php>
- Kwofie, F., Perera, U. D. N., Allen, M. D., & Lavine, B. K. (2018). Transmission infrared imaging microscopy and multivariate curve resolution applied to the forensic examination of automotive paints. *Talanta*, 186, 662–669. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.025>
- Lavine, B. K., White, C. G., Allen, M. D., Fasasi, A., & Weakley, A. (2016). Evidential significance of automotive paint trace evidence using a pattern recognition based infrared library search engine for the Paint Data Query Forensic Database. *Talanta*, 159, 317–329. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.035>
- Lavine, B. K., White, C. G., Allen, M. D., & Weakley, A. (2017). Pattern recognition-assisted infrared library searching of the paint data query database to enhance lead information from automotive paint trace evidence. *Applied Spectroscopy*, 71(3), 480–495. <https://doi.org/10.1177/0003702816666287>
- Liszewski, E. A., Lewis, S. W., Siegel, J. A., & Goodpaster, J. V. (2010). Characterization of Automotive Paint Clear Coats by Ultraviolet Absorption Microspectrophotometry with Subsequent Chemometric Analysis. *Applied Spectroscopy*, 64(10), 1122–1125. <https://doi.org/10.1366/000370210792973631>
- Lv, J., Feng, J., Liu, Y., Wang, Z., Zhao, M., & Shi, R. (2012). Discriminating Amino Resin Paints From Alkyd Resin Paints with Two Kinds of Pigments in Automotive Coatings in Forensic Analysis by FTIR Spectroscopy. *Analytical Letters*, 45(9), 1079–1085. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.670795>

- Malek, M. A., Nakazawa, T., Kang, H.-W., Tsuji, K., & Ro, C.-U. (2019). Multi-Modal Compositional Analysis of Layered Paint Chips of Automobiles by the Combined Application of ATR-FTIR Imaging, Raman Microspectrometry, and SEM/EDX. *Molecules*, 24(1381), 1–17. <https://doi.org/10.3390/molecules24071381>
- Maric, M., Van Bronswijk, W., Lewis, S. W., & Pitts, K. (2012). Rapid characterisation and classification of automotive clear coats by attenuated total reflectance infrared spectroscopy. *Analytical Methods*, 4, 2687–2693. <https://doi.org/10.1039/c2ay25419k>
- Maric, M., Van Bronswijk, W., Lewis, S. W., & Pitts, K. (2014). Synchrotron FTIR characterisation of automotive primer surfacer paint coatings for forensic purposes. *Talanta*, 118, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.016>
- Maric, M., van Bronswijk, W., Lewis, S. W., Pitts, K., & Martin, D. E. (2013). Characterisation of chemical component migration in automotive paint by synchrotron infrared imaging. *Forensic science international*, 228(1–3), 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2013.01.032>
- Mariotti, K. de C., Ortiz, R. S., & Limberger, R. P. (2015). Sequência Analítica em Toxicologia Forense. Em *Toxicologia Forense* (1st ed., pp. 118–120). Lidel.
- McIntee, E., Viglino, E., Rinke, C., Kumor, S., Ni, L., & Sigman, M. E. (2010). Comparative analysis of automotive paints by laser induced breakdown spectroscopy and nonparametric permutation tests. *Spectrochimica Acta - Part B*, 65, 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.04.021>
- Menges, F. (2019). *Spectragryph*. Obtido de <http://spectroscopy.ninja>
- Milczarek, Jacob M., Dziadosz, M., & Zięba-Palus, J. (2009). Way to Distinguish Car Paint Traces Based on Epoxy Primer Layers Analysis by Pyrolysis-Gas Chromatography – Mass Spectrometry. *Chemia Analityczna*, 54, 173–185.
- Milczarek, Jakub M., Zadora, G., Zięba-Palus, J., & Kościelniak, P. (2008). Forensic examination of car paints. *ATIPEC – The European Coatings Congress, At Budapest, Hungary*, (February 2016), 2–6. Budapest, Hungary.
- Moffat, A. C., Osselton, M. D., & Widdop, B. (2011). *Clarke's Analysis of Drugs and*

- Poisons* (4th ed.; J. Watts, Ed.). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-705950-1.50028-5>
- Muehlethaler, C., Gueissaz, L., & Massonnet, G. (2013). Forensic Paint Analysis. Em *Encyclopedia of Forensic Sciences: Second Edition* (2nd ed.). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00109-4>
- Mukai, T., Nakazumi, H., Kawabata, S., Kusatani, M., Nakai, S., & Honda, S. (2008). Direct Identification of Various Copper Phthalocyanine Pigments in Automotive Paints and Paint Smears by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 53(1), 107–115. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2007.00626.x>
- Nishiwaki, Y., Watanabe, S., Shimoda, O., Saito, Y., Nakanishi, T., Terada, Y., ... Nakai, I. (2009). Trace Elemental Analysis of Titanium Dioxide Pigments and Automotive White Paint Fragments for Forensic Examination Using High-Energy Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 54(3), 564–570. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2009.01005.x>
- Reger, D., Goode, S., & Mercer, E. (1997). *Química: Princípios e Aplicações* (1st ed.). Fundação Calouste Gulbenkian.
- Rojas-Rojas, L., Murillo-Quirós, N., Gutiérrez-Fallas, D., & Montero-Zeledón, E. (2017). Análisis de pintura automotriz mediante espectroscopía Raman para uso forense. *Tecnología en Marcha*, 30(2), 3–13. <https://doi.org/10.18845/tm.v30i2.3191>
- Ryland, S. G., & Suzuki, E. M. (2011). Analysis of Paint Evidence. Em *Forensic Chemistry Handbook* (pp. 131–224).
- Shafer, J., Agrawal, R., & Mehta, M. (2000). SPRINT: A Scalable Parellel Classifier for Data Mining. *VLDB*, 544–555.
- Sharma, V., Bhardwaj, S., & Kumar, R. (2019). On the spectroscopic investigation of Kohl stains via ATR-FTIR and multivariate analysis: Application in forensic trace evidence. *Vibrational Spectroscopy*, 101(February), 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.02.006>
- Siegel, J., Knupfer, G., Saukko, P., & Brun-Conti, L. (2000). Paints and Coatings | Commercial, Domestic and Automotive. Em *Encyclopedia of Forensic Sciences* (pp.

1141–1148).

Sinko, P. J. (2006). *Martin's Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* (6th ed.; P. J. Sinko & Y. Singh, Eds.). Lippincott Williams & Williams.

Skoog, D. A., West, D., Holler, F. J., & Crouch, S. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th ed.). Belmont, CA.

Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2nd Edition ed.). United States of America: CRC Press.

Stone, S., Margaret Marber, M. S., Wojciechowski, B. S., & Martin, P. (2013). Measurement and Variation of UV Absorbers within Multi-Year Samples of Automotive Clear Coat Paint. *JASTEE*, 4(1), 2–12.

Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (1st Edition ed.). Sydney, Australia: Wiley.

Themes & Co. (2019). *Database of ATR-FT-IR spectra of various materials*. Obtido de [http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra/](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/)

Thermo Nicolet Corporation. (2001). *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry* (pp. 1–8). pp. 1–8. Obtido de [www.thermonicolet.com](http://www.thermonicolet.com)

Tolman, C. A. (1977). Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 77(3), 313–348. <https://doi.org/10.1021/cr60307a002>

Trzcińska, B., Zieba-Palus, J., & Kościelniak, P. (2013). Examination of Car Paint Samples Using Visible Microspectrometry for Forensic Purposes. *Analytical Letters*, 46(8), 1267–1277. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.760099>

Trzcińska, B., Zięba-Palus, J., & Kościelniak, P. (2009). Application of microspectrometry in the visible range to differentiation of car paints for forensic purposes. *Journal of Molecular Structure*, 924–926, 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.10.037>

Wickham, H. (2016). *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Obtido de

<https://ggplot2.tidyverse.org/>

Zięba-Palus, J. (1999). Application of micro-Fourier transform infrared spectroscopy to the examination of paint samples. *Journal of Molecular Structure*, 511–512, 327–335. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00175-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00175-1)

Zięba-Palus, J., & Borusiewicz, R. (2006). Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes. *Journal of Molecular Structure*, 792–793, 286–292. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.03.072>

Zięba-Palus, J., Michalska, A., & Wesełucha-Birczyńska, A. (2011). Characterisation of paint samples by infrared and Raman spectroscopy for criminalistic purposes. *Journal of Molecular Structure*, 993, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.016>

Zięba-Palus, J., Milczarek, J. M., & Kościelniak, P. (2008). Application of Infrared Spectroscopy and Pyrolysis-Gas Chromatography – Mass Spectrometry to the Analysis of Automobile Paint Samples. *Chemia Analityczna*, 53, 109–121.

Zięba-Palus, J., Trzcińska, B., & Kościelniak, P. (2010). Comparative analysis of car paint traces in terms of color by VIS microspectrometry for forensic needs. *Analytical Letters*, 43(3), 436–445. <https://doi.org/10.1080/00032710903402358>

Zięba-Palus, J., Zadora, G., & Milczarek, J. M. (2008). Differentiation and evaluation of evidence value of styrene acrylic urethane topcoat car paints analysed by pyrolysis-gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1179, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.045>

Zięba-Palus, J., Zadora, G., Milczarek, J. M., & Kościelniak, P. (2008). Pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry analysis as a useful tool in forensic examination of automotive paint traces. *Journal of Chromatography A*, 1179, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.044>



## 6 Anexos

### 6.1 Anexo 1 – Espetros de FTIR-ATR das misturas realizadas com as amostras de referência

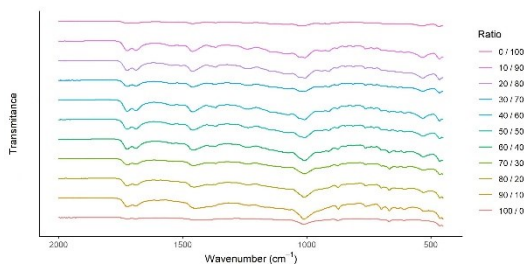


Figura 6.1 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Peugeot

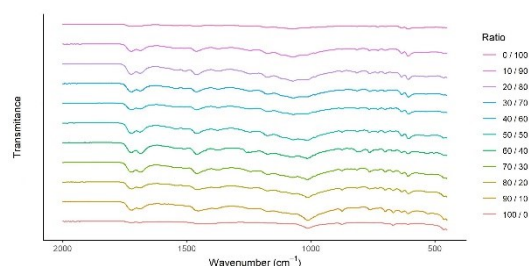


Figura 6.2 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Seat Ibiza

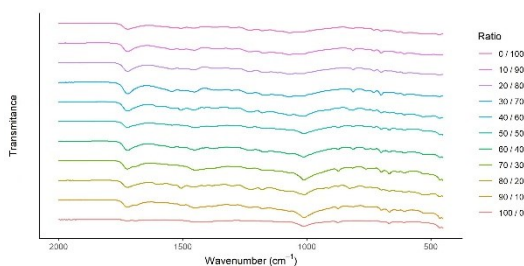


Figura 6.3 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Citroën Saxo

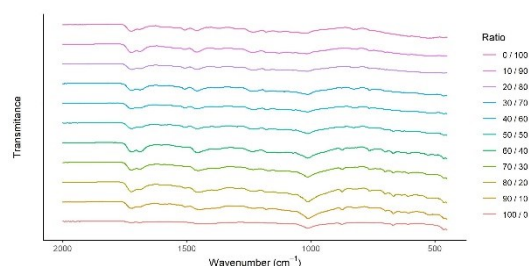


Figura 6.4 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Toyota

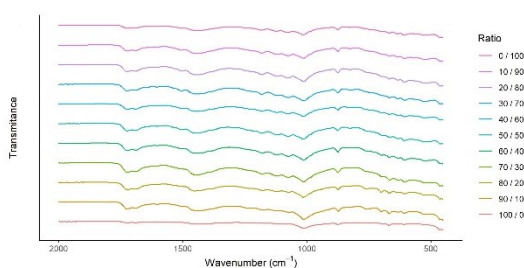


Figura 6.5 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Toyota Hiace

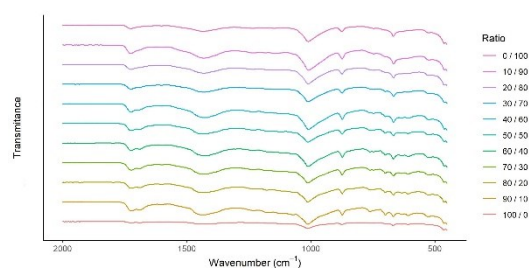


Figura 6.6 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Opel Corsa B

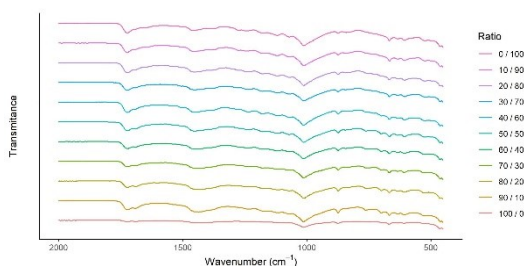


Figura 6.7 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e Honda

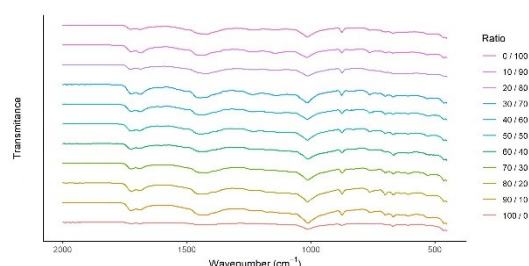


Figura 6.8 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Renault e BMW 316

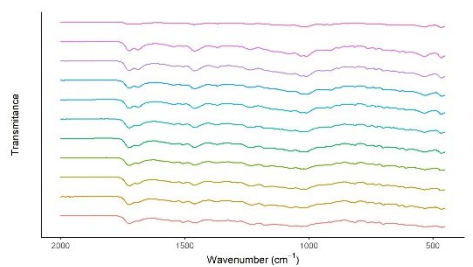


Figura 6.9 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Peugeot

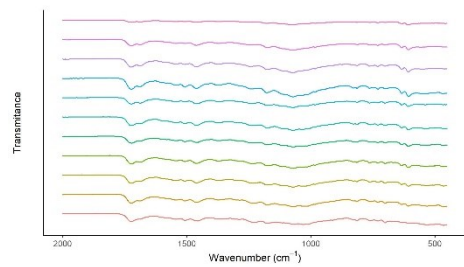


Figura 6.10 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Seat Ibiza

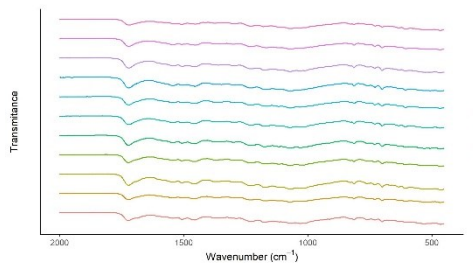


Figura 6.11 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Citroën Saxo

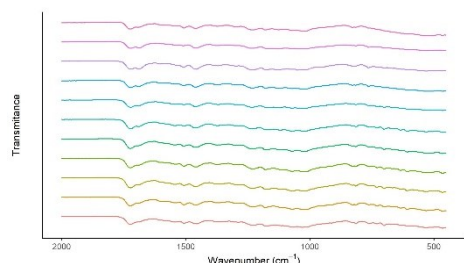


Figura 6.12 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Toyota

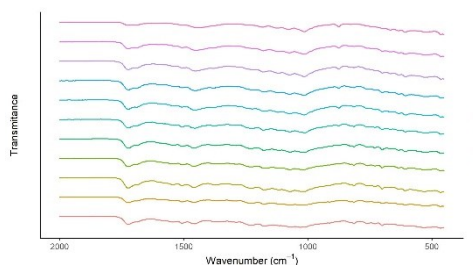


Figura 6.13 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Toyota Hiace

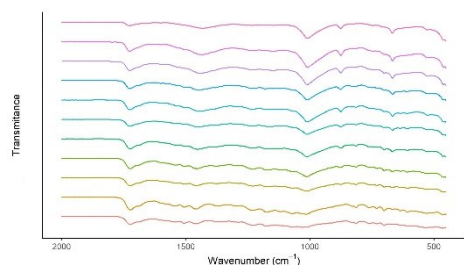


Figura 6.14 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Opel Corsa B

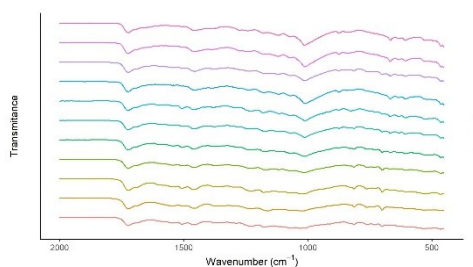


Figura 6.15 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e Honda

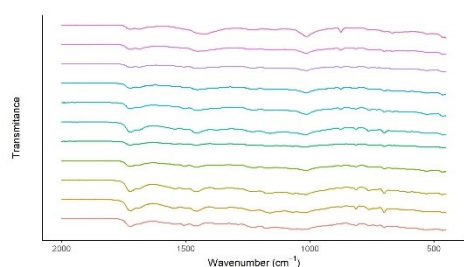


Figura 6.16 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën C3 e BMW 316

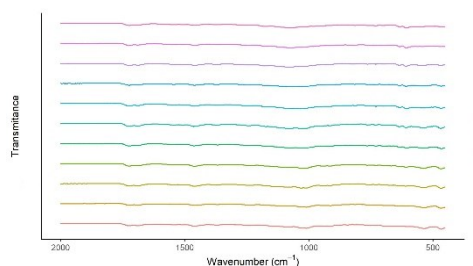


Figura 6.17 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Seat Ibiza

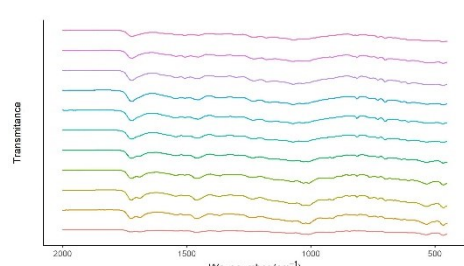


Figura 6.18 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Citroën Saxo



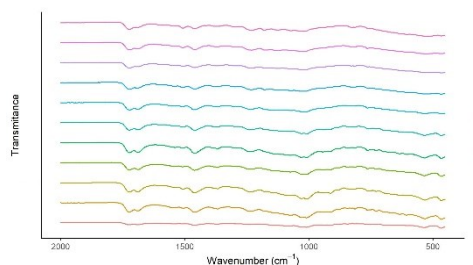


Figura 6.19 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Toyota

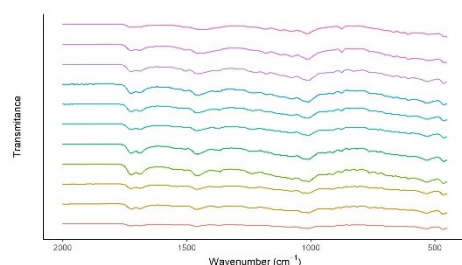


Figura 6.20 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Toyota Hiace

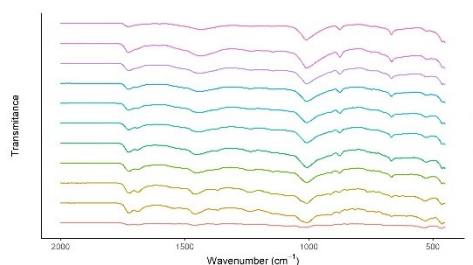


Figura 6.21 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Opel Corsa B

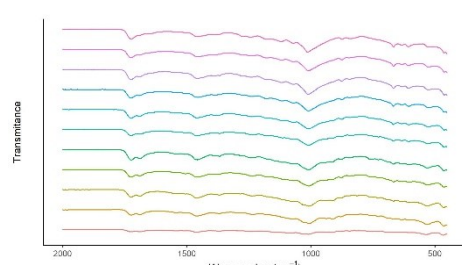


Figura 6.22 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e Honda

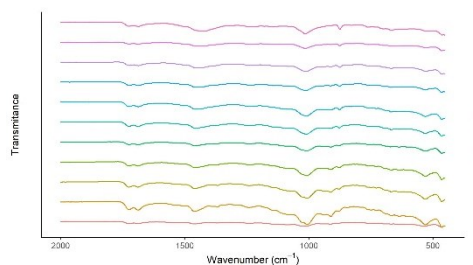


Figura 6.23 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Peugeot e BMW 316

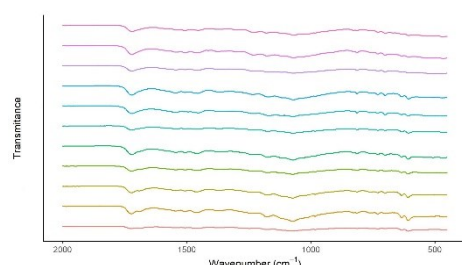


Figura 6.24 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Citroën Saxo

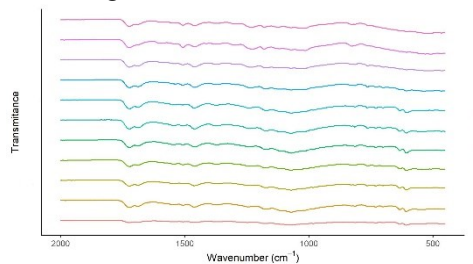


Figura 6.25 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Toyota

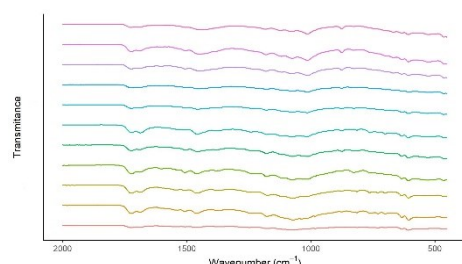


Figura 6.26 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Toyota Hiace

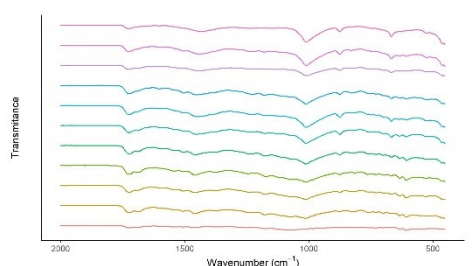


Figura 6.27 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Opel Corsa B

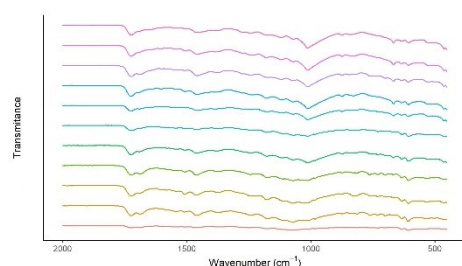


Figura 6.28 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e Honda

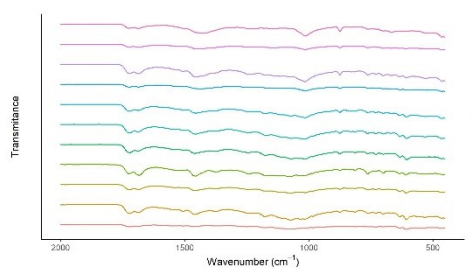


Figura 6.29 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Seat Ibiza e BMW 316

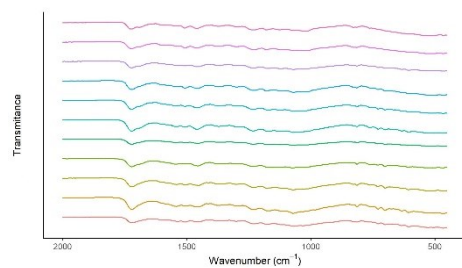


Figura 6.30 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e Toyota

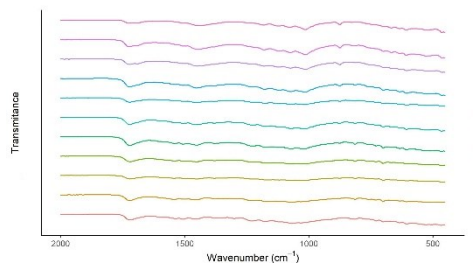


Figura 6.31 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e Toyota Hiace

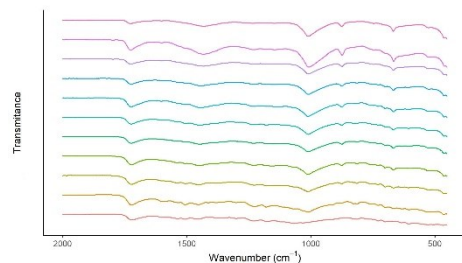


Figura 6.32 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e Opel Corsa B

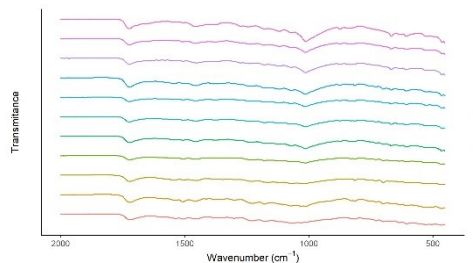


Figura 6.33 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e Honda

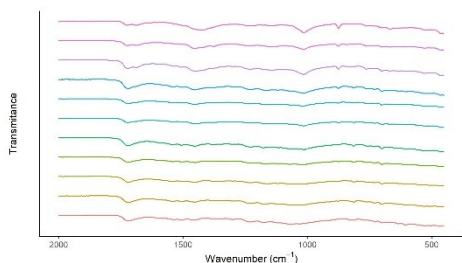


Figura 6.34 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Citroën Saxo e BMW 316

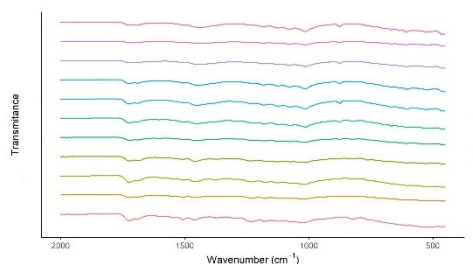


Figura 6.35 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota e Toyota Hiace

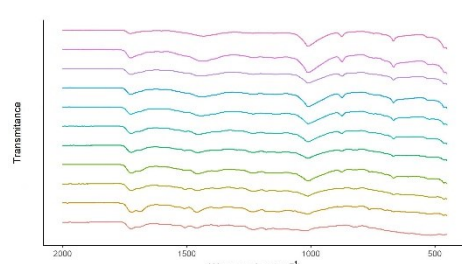


Figura 6.36 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota e Opel Corsa B

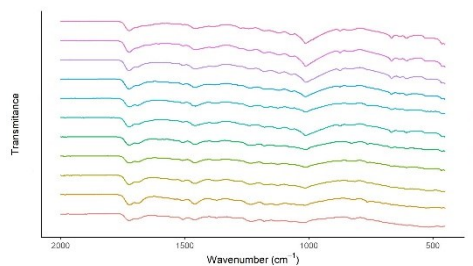


Figura 6.37 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota e Honda

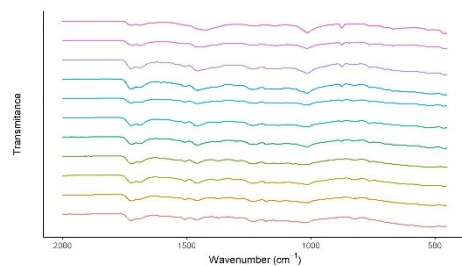


Figura 6.38 - Espectros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota e BMW 316

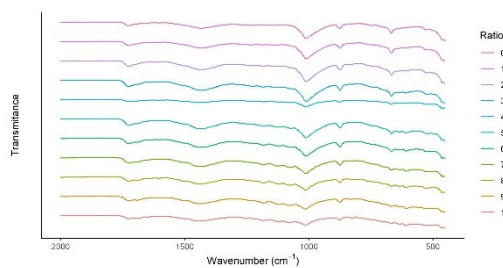


Figura 6.39 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota Hiace e Opel Corsa B

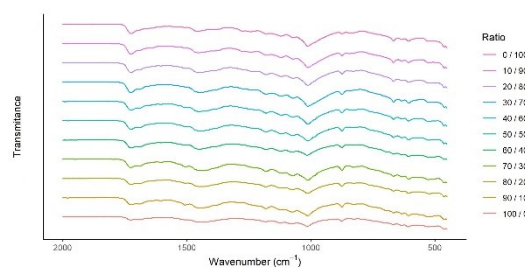


Figura 6.40 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota Hiace e Honda

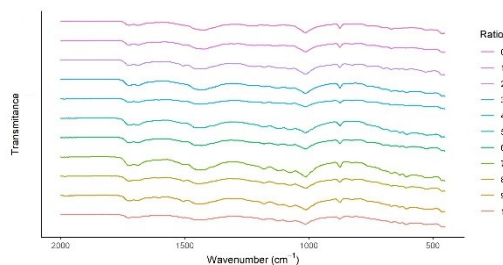


Figura 6.41 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Toyota Hiace e BMW 316

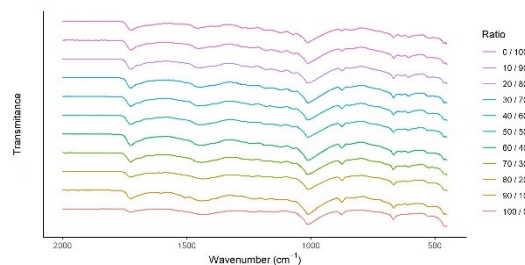


Figura 6.42 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Opel Corsa B e Honda

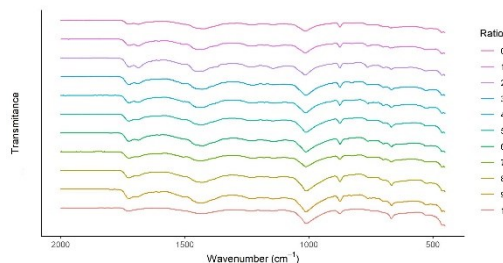


Figura 6.43 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Opel Corsa B e BMW 316

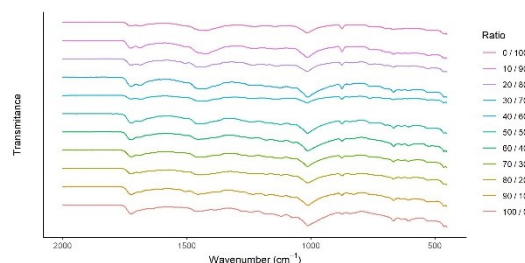


Figura 6.44 - Espetros de FTIR-ATR da mistura entre Honda e BMW 316

## 6.2 Anexo 2 – Tabelas com os valores de correlação entre as misturas realizadas com as amostras de referência

Tabela 6.1 – Valores de correlação entre: A) Renault e Peugeot; B) Renault e Seat Ibiza; C) Renault e Citroën Saxo; e, D) Renault e Toyota

A)	Ren.	Peu.	B)	Ren.	Seat Ibiza	C)	Ren.	C. Saxo	D)	Ren.	Toy.
100:0	1,00	0,68	100:0	1,00	0,16	100:0	1,00	0,31	100:0	1,00	0,25
90:10	0,92	0,78	90:10	0,87	0,49	90:10	0,90	0,64	90:10	0,88	0,58
80:20	0,90	0,87	80:20	0,77	0,69	80:20	0,63	0,86	80:20	0,85	0,66
70:30	0,87	0,90	70:30	0,60	0,77	70:30	0,91	0,59	70:30	0,80	0,70
60:40	0,83	0,93	60:40	0,47	0,77	60:40	0,70	0,84	60:40	0,70	0,73
50:50	0,71	0,96	50:50	0,44	0,91	50:50	0,85	0,71	50:50	0,69	0,84
40:60	0,69	0,97	40:60	0,31	0,95	40:60	0,50	0,95	40:60	0,47	0,93
30:70	0,66	0,97	30:70	0,31	0,95	30:70	0,27	0,92	30:70	0,49	0,90
20:80	0,64	0,97	20:80	0,34	0,92	20:80	0,30	0,95	20:80	0,30	0,95
10:90	0,63	0,97	10:90	0,27	0,97	10:90	0,28	0,96	10:90	0,26	0,92
0:100	0,68	1,00	0:100	0,16	1,00	0:100	0,31	1,00	0:100	0,25	1,00

Tabela 6.2 - Valores de correlação entre: A) Renault e Toyota Hiace; B) Renault e Opel Corsa B; C) Renault e Honda; e, D) Renault e BMW 316

A)	Ren.	Toy. Hia.	B)	Ren.	O. Cor. B	C)	Ren.	Hon.	D)	Ren.	BMW 316
100:0	1,00	0,78	100:0	1,00	0,96	100:0	1,00	0,87	100:0	1,00	0,83
90:10	0,90	0,90	90:10	0,9	0,89	90:10	0,89	0,93	90:10	0,90	0,97
80:20	0,82	0,91	80:20	0,95	0,94	80:20	0,92	0,93	80:20	0,87	0,96
70:30	0,75	0,96	70:30	0,92	0,93	70:30	0,94	0,95	70:30	0,92	0,96
60:40	0,75	0,98	60:40	0,94	0,95	60:40	0,91	0,96	60:40	0,92	0,94
50:50	0,69	0,97	50:50	0,92	0,93	50:50	0,90	0,97	50:50	0,84	0,97
40:60	0,73	0,98	40:60	0,93	0,97	40:60	0,88	0,98	40:60	0,76	0,96
30:70	0,75	0,98	30:70	0,96	0,99	30:70	0,86	0,98	30:70	0,75	0,95
20:80	0,76	0,99	20:80	0,96	0,99	20:80	0,88	0,99	20:80	0,73	0,97
10:90	0,69	0,97	10:90	0,91	0,97	10:90	0,89	1,00	10:90	0,66	0,91
0:100	0,78	1,00	0:100	0,96	1,00	0:100	0,87	1,00	0:100	0,83	1,00

Tabela 6.3 – Valores de correlação entre: A) Citroën C3 e Peugeot; B) Citroën C3 e Seat Ibiza; C) Citroën C3 e Citroën Saxo; e, D) Citroën C3 e Toyota

A)	C. C3	Peu.	B)	C. C3	Seat Ibiza	C)	C. C3	C. Saxo	D)	C. C3	Toy.
100:0	1,00	0,70	100:0	1,00	0,69	100:0	1,00	0,94	100:0	1,00	0,90
90:10	0,98	0,77	90:10	0,97	0,83	90:10	0,98	0,95	90:10	0,99	0,92
80:20	0,98	0,81	80:20	0,95	0,86	80:20	0,98	0,96	80:20	0,99	0,91
70:30	0,98	0,81	70:30	0,91	0,91	70:30	0,99	0,96	70:30	0,98	0,93
60:40	0,95	0,86	60:40	0,92	0,90	60:40	0,98	0,95	60:40	0,98	0,94
50:50	0,95	0,87	50:50	0,92	0,91	50:50	0,98	0,95	50:50	0,97	0,90
40:60	0,87	0,93	40:60	0,86	0,93	40:60	0,96	0,96	40:60	0,94	0,91
30:70	0,84	0,95	30:70	0,82	0,96	30:70	0,96	0,94	30:70	0,94	0,96
20:80	0,88	0,94	20:80	0,82	0,97	20:80	0,97	0,95	20:80	0,90	0,88
10:90	0,84	0,96	10:90	0,79	0,98	10:90	0,94	0,94	10:90	0,89	0,88
0:100	0,70	1,00	0:100	0,69	1,00	0:100	0,94	1,00	0:100	0,90	1,00



Tabela 6.4 - Valores de correlação entre: A) Citroën C3 e Toyota Hiace; B) Citroën C3 e Opel Corsa B; C) Citroën C3 e Honda; e, D) Citroën C3 e BMW 316

A)	C. C3	Toy. Hia.	B)	C. C3	O. Cor. B	C)	C. C3	Hon.	D)	C. C3	BMW 316
100:0	1,00	0,55	100:0	1,00	0,33	100:0	1,00	0,57	100:0	1,00	0,46
90:10	0,99	0,61	90:10	0,99	0,42	90:10	0,94	0,50	90:10	0,93	0,50
80:20	0,99	0,64	80:20	0,89	0,70	80:20	0,99	0,59	80:20	0,96	0,53
70:30	0,99	0,61	70:30	0,84	0,78	70:30	0,95	0,76	70:30	0,96	0,64
60:40	0,98	0,68	60:40	0,72	0,85	60:40	0,90	0,86	60:40	0,97	0,53
50:50	0,96	0,75	50:50	0,62	0,93	50:50	0,83	0,92	50:50	0,91	0,65
40:60	0,88	0,86	40:60	0,57	0,95	40:60	0,78	0,94	40:60	0,84	0,83
30:70	0,89	0,84	30:70	0,58	0,95	30:70	0,61	0,99	30:70	0,83	0,85
20:80	0,82	0,92	20:80	0,50	0,97	20:80	0,77	0,95	20:80	0,79	0,87
10:90	0,80	0,92	10:90	0,45	0,98	10:90	0,58	1,00	10:90	0,70	0,92
0:100	0,55	1,00	0:100	0,33	1,00	0:100	0,57	1,00	0:100	0,46	1,00

Tabela 6.5 – Valores de correlação entre: A) Peugeot e Seat Ibiza; B) Peugeot e Citroën Saxo; C) Peugeot e Toyota; e, D) Peugeot e Toyota Hiace

A)	Peu.	Seat Ibiza	B)	Peu.	C. Saxo	C)	Peu.	Toy.	D)	Peu.	Toy. Hia.
100:0	1,00	0,49	100:0	1,00	0,66	100:0	1,00	0,62	100:0	1,00	0,71
90:10	0,99	0,53	90:10	0,95	0,82	90:10	0,93	0,82	90:10	0,97	0,72
80:20	0,99	0,60	80:20	0,94	0,85	80:20	0,94	0,81	80:20	0,98	0,77
70:30	0,96	0,69	70:30	0,93	0,84	70:30	0,93	0,82	70:30	0,93	0,78
60:40	0,85	0,87	60:40	0,85	0,90	60:40	0,90	0,82	60:40	0,93	0,81
50:50	0,88	0,84	50:50	0,69	0,94	50:50	0,87	0,87	50:50	0,95	0,85
40:60	0,74	0,94	40:60	0,66	0,93	40:60	0,77	0,90	40:60	0,92	0,88
30:70	0,83	0,89	30:70	0,65	0,94	30:70	0,71	0,97	30:70	0,91	0,89
20:80	0,67	0,95	20:80	0,67	0,99	20:80	0,72	0,97	20:80	0,89	0,91
10:90	0,55	0,99	10:90	0,69	0,97	10:90	0,66	0,95	10:90	0,77	0,98
0:100	0,49	1,00	0:100	0,66	1,00	0:100	0,62	1,00	0:100	0,71	1,00

Tabela 6.6 – Valores de correlação entre: A) Peugeot e Opel Corsa B; B) Peugeot e Honda; C) Peugeot e BMW 316; e, D) Seat Ibiza e Citroën Saxo

A)	Peu.	O. Cor. B	B)	Peu.	Hon.	C)	Peu.	BMW 316	D)	Seat Ibiza	C. Saxo
100:0	1,00	0,63	100:0	1,00	0,73	100:0	1,00	0,66	100:0	1,00	0,77
90:10	0,95	0,76	90:10	0,96	0,81	90:10	0,94	0,72	90:10	0,98	0,80
80:20	0,94	0,78	80:20	0,95	0,82	80:20	0,94	0,72	80:20	0,97	0,86
70:30	0,82	0,92	70:30	0,9	0,96	70:30	0,91	0,78	70:30	0,92	0,91
60:40	0,78	0,94	60:40	0,93	0,95	60:40	0,93	0,77	60:40	0,92	0,92
50:50	0,75	0,97	50:50	0,88	0,90	50:50	0,92	0,87	50:50	0,96	0,89
40:60	0,75	0,96	40:60	0,85	0,90	40:60	0,90	0,88	40:60	0,76	0,90
30:70	0,69	0,98	30:70	0,79	0,98	30:70	0,87	0,94	30:70	0,91	0,91
20:80	0,69	0,97	20:80	0,78	0,99	20:80	0,84	0,94	20:80	0,75	0,94
10:90	0,65	0,96	10:90	0,76	0,99	10:90	0,76	0,96	10:90	0,75	0,98
0:100	0,63	1,00	0:100	0,73	1,00	0:100	0,66	1,00	0:100	0,77	1,00

Tabela 6.7 – Valores de correlação entre: A) Seat Ibiza e Toyota; B) Seat Ibiza e Toyota Hiace; C) Seat Ibiza e Opel Corsa B; e, D) Seat Ibiza e Honda

A)	Seat Ibiza	Toy.	B)	Seat Ibiza	Toy. Hia.	C)	Seat Ibiza	O. Cor. B	D)	Seat Ibiza	Hon.
100:0	1,00	0,62	100:0	1,00	0,52	100:0	1,00	0,11	100:0	1,00	0,42
90:10	0,96	0,74	90:10	0,97	0,61	90:10	0,79	0,54	90:10	0,92	0,61
80:20	0,97	0,72	80:20	0,95	0,60	80:20	0,78	0,66	80:20	0,89	0,66
70:30	0,94	0,81	70:30	0,88	0,71	70:30	0,79	0,61	70:30	0,90	0,65
60:40	0,98	0,7	60:40	0,87	0,84	60:40	0,65	0,78	60:40	0,75	0,89
50:50	0,9	0,81	50:50	0,82	0,75	50:50	0,38	0,93	50:50	0,89	0,75
40:60	0,93	0,76	40:60	0,82	0,89	40:60	0,34	0,93	40:60	0,45	0,99
30:70	0,79	0,90	30:70	0,75	0,92	30:70	0,47	0,86	30:70	0,52	0,98
20:80	0,68	0,94	20:80	0,63	0,97	20:80	0,27	0,94	20:80	0,54	0,96
10:90	0,64	0,97	10:90	0,68	0,97	10:90	0,24	0,98	10:90	0,47	0,99
0:100	0,62	1,00	0:100	0,52	1,00	0:100	0,11	1,00	0:100	0,42	1,00

Tabela 6.8 – Valores de correlação entre: A) Seat Ibiza e BMW 316; B) Citroën Saxo e Toyota; C) Citroën Saxo e Toyota Hiace; e, D) Citroën Saxo e Opel Corsa B

A)	Seat Ibiza	BMW 316	B)	C. Saxo	Toy.	C)	C. Saxo	Toy. Hia.	D)	C. Saxo	O. Cor. B
100:0	1,00	0,17	100:0	1,00	0,90	100:0	1,00	0,59	100:0	1,00	0,33
90:10	0,92	0,48	90:10	0,96	0,86	90:10	0,91	0,47	90:10	0,89	0,69
80:20	0,86	0,54	80:20	0,97	0,91	80:20	0,91	0,64	80:20	0,75	0,82
70:30	0,69	0,52	70:30	0,87	0,85	70:30	0,93	0,60	70:30	0,63	0,91
60:40	0,92	0,51	60:40	0,92	0,90	60:40	0,96	0,65	60:40	0,57	0,95
50:50	0,86	0,60	50:50	0,91	0,90	50:50	0,95	0,78	50:50	0,58	0,95
40:60	0,75	0,74	40:60	0,94	0,93	40:60	0,91	0,80	40:60	0,59	0,92
30:70	0,47	0,93	30:70	0,97	0,96	30:70	0,89	0,86	30:70	0,48	0,98
20:80	0,53	0,88	20:80	0,93	0,93	20:80	0,76	0,94	20:80	0,45	0,98
10:90	0,35	0,90	10:90	0,94	0,98	10:90	0,76	0,96	10:90	0,43	0,96
0:100	0,17	1,00	0:100	0,90	1,00	0:100	0,59	1,00	0:100	0,33	1,00

Tabela 6.9 – Valores de correlação entre: A) Citroën Saxo e Honda; B) Citroën Saxo e BMW 316; C) Toyota e Toyota Hiace; e, D) Toyota e Opel Corsa B

A)	C. Saxo	Hon.	B)	C. Saxo	BMW 316	C)	Toy.	Toy. Hia.	D)	Toy.	O. Cor. B
100:0	1,00	0,59	100:0	1,00	0,38	100:0	1,00	0,58	100:0	1,00	0,29
90:10	0,97	0,68	90:10	0,96	0,43	90:10	0,98	0,72	90:10	0,85	0,46
80:20	0,92	0,65	80:20	0,89	0,47	80:20	0,95	0,71	80:20	0,86	0,72
70:30	0,88	0,86	70:30	0,92	0,49	70:30	0,90	0,68	70:30	0,69	0,86
60:40	0,81	0,94	60:40	0,93	0,52	60:40	0,89	0,86	60:40	0,76	0,81
50:50	0,79	0,94	50:50	0,79	0,79	50:50	0,85	0,91	50:50	0,61	0,91
40:60	0,71	0,97	40:60	0,83	0,69	40:60	0,76	0,95	40:60	0,52	0,94
30:70	0,79	0,93	30:70	0,84	0,74	30:70	0,69	0,99	30:70	0,43	0,97
20:80	0,64	0,99	20:80	0,65	0,90	20:80	0,63	0,98	20:80	0,51	0,95
10:90	0,70	0,98	10:90	0,52	0,91	10:90	0,57	1,00	10:90	0,42	0,97
0:100	0,59	1,00	0:100	0,38	1,00	0:100	0,58	1,00	0:100	0,29	1,00

Tabela 6.10 – Valores de correlação entre: A) Toyota e Honda; B) Toyota e BMW 316; C) Toyota Hiace e Opel Corsa B; e, D) Toyota Hiace e Honda

A)	Toy.	Hon.	B)	Toy.	BMW 316	C)	Toy. Hia.	O. Cor. B	D)	Toy. Hia.	Hon.
100:0	1,00	0,54	100:0	1,00	0,43	100:0	1,00	0,77	100:0	1,00	0,84
90:10	0,92	0,57	90:10	0,98	0,53	90:10	1,00	0,80	90:10	0,98	0,85
80:20	0,94	0,76	80:20	0,91	0,60	80:20	0,98	0,88	80:20	0,98	0,88
70:30	0,90	0,82	70:30	0,95	0,51	70:30	0,97	0,89	70:30	0,98	0,89
60:40	0,91	0,80	60:40	0,87	0,72	60:40	0,92	0,95	60:40	0,95	0,85
50:50	0,70	0,97	50:50	0,87	0,63	50:50	0,91	0,95	50:50	0,97	0,92
40:60	0,84	0,86	40:60	0,88	0,75	40:60	0,85	0,97	40:60	0,95	0,96
30:70	0,77	0,96	30:70	0,85	0,79	30:70	0,86	0,98	30:70	0,90	0,97
20:80	0,64	0,99	20:80	0,78	0,85	20:80	0,82	0,99	20:80	0,93	0,97
10:90	0,58	1,00	10:90	0,64	0,90	10:90	0,78	1,00	10:90	0,88	0,99
0:100	0,54	1,00	0:100	0,43	1,00	0:100	0,77	1,00	0:100	0,84	1,00

Tabela 6.11 – Valores de correlação entre: A) Toyota Hiace e BMW 316; B) Opel Corsa B e Honda; C) Opel Corsa B e BMW 316; e, D) Honda e BMW 316

A)	Toy. Hia.	BMW 316	B)	O. Cor. B	Hon.	C)	O. Cor. B	BMW 316	D)	Hon.	BMW 316
100:0	1,00	0,84	100:0	1,00	0,90	100:0	1,00	0,83	100:0	1,00	0,76
90:10	0,98	0,85	90:10	0,97	0,94	90:10	0,92	0,96	90:10	0,97	0,86
80:20	0,98	0,88	80:20	0,99	0,94	80:20	0,95	0,94	80:20	0,95	0,91
70:30	0,99	0,86	70:30	0,95	0,96	70:30	0,90	0,96	70:30	0,96	0,90
60:40	0,93	0,93	60:40	0,94	0,97	60:40	0,88	0,98	60:40	0,98	0,86
50:50	0,96	0,84	50:50	0,94	0,97	50:50	0,94	0,95	50:50	0,93	0,92
40:60	0,94	0,94	40:60	0,95	0,98	40:60	0,86	0,99	40:60	0,74	0,96
30:70	0,92	0,95	30:70	0,94	0,98	30:70	0,87	0,98	30:70	0,89	0,96
20:80	0,90	0,96	20:80	0,92	0,99	20:80	0,71	0,95	20:80	0,81	0,95
10:90	0,86	0,99	10:90	0,93	0,99	10:90	0,77	0,97	10:90	0,75	0,98
0:100	0,84	1,00	0:100	0,90	1,00	0:100	0,83	1,00	0:100	0,76	1,00

### 6.3 Anexo 3 – Tabela dos compostos identificados por FTIR-ATR

Tabela 6.12 – Correspondência dos tipos de vibração de diferentes ligações químicas com o número de onda da radiação que ativa as respectivas vibrações e/ou rotações nos espectros de FTIR. Adaptado de (Chen et al., 2015; He et al., 2013; Lv et al., 2012; Themes & Co, 2019)

Compostos	Picos (cm <sup>-1</sup> )
Resinas Amínicas	1730 – Extensão de CH
	<b>1553</b> – Combinação da deformação angular NH na extensão em –NH <sub>2</sub> , –CONH <sub>2</sub> e CN
	1365 – Deformação angular de metino
	1262 e 1122 – Extensões de C–O
	1069 – Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
	<b>815</b> – Vibrações do anel de triazeno
Resinas Alquílicas	743 e 706 – Deformações angulares do anel benzeno substituído em <i>ortho</i> por =C–H)
	1730 – Extensão de C=O
	1594 – Vibrações do anel benzeno
	1453 – Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono
	1380 e 1365 – Deformação angular de CH <sub>3</sub> e de metino, respetivamente
	1265, 1123 e 1073 – Extensão de C–O–C
	1262 e 1122 – Extensões assimétricas de C–O
	1120 – Extensão simétrica de C–O
	1069 – Extensão de O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Resinas Poliuretanais	758 e 700 – Deformação angular de C=C–H
	743 e 706 – Deformações angulares do anel benzeno substituído em <i>ortho</i> por =C–H)
	1727 e 1695 – Extensão de C=O
	1538 – Combinação da deformação angular de NH na extensão –NH <sub>2</sub> , –CONH <sub>2</sub> e CN
	1460 – Combinação de deformação angular de CH <sub>3</sub> e deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>
	1380 – Deformação angular de CH <sub>3</sub>
	1176 – Extensão simétrica de –N=C=O
	765 e 702 – Deformação angular do anel benzeno substituído numa das ligações por =CH
Vidro	756 e 698 – Deformação angular de C=C–H
	744 e 704 – Deformação angular do anel benzeno substituído em <i>ortho</i> por =C–H
	1002
Resinas Epóxi	1610 e 1508 – Vibrações do anel benzeno
	1234 – Vibrações de Ar–O–R
	829 – Vibrações do anel benzeno substituído em <i>para</i>
Resinas Acrílicas	1724 – Extensão de C=O
	1460 – Combinação da deformação angular assimétrico de CH <sub>3</sub> com uma deformação angular em tesoura de CH <sub>2</sub>
	1453 – Extensão do anel benzeno com uma ligação simples de carbono
	1382 – Deformação angular de CH <sub>3</sub>
	1242 e 1159 – Extensão de C–O–C
	1143 e 1067 – Extensão de C–O
	758 e 709 – Deformação angular de C=C–H
Poliestireno	1600 – Vibração de C=C
	1489 e 1446 – Extensão de C=C–C
	750 e 698 – Deformação angular de C=C–H
Nitrocelulose	1727 – Extensão de C=O
	1650 e 1280 – Extensão assimétrica de NO <sub>2</sub>
	842 – Extensão simétrica de N–O
Caulino	1024, 1002, 787, 749, 673 e 641
	915 – Deformação angular de OH
Talco	1005 – Extensão de Si–O
	670 – Deformação angular de OH
Dolomite	1453 e, 883 e 729 – Extensão e deformação angular de C–O, respetivamente
Carbonatos	1412, 899, 872, 809 e 791
Sulfatos	1680, 980, 960 e 635